



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Géomatériaux

par

Valérie VALLIN

École Doctorale : SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

**Modélisation chimio-poromécanique du
comportement des géomatériaux dans le
contexte du stockage géologique du dioxyde de
carbone :
Application au puits d'injection**

Thèse soutenue le 26 mai 2014 à l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Composition du jury :

Gilles PIJAUDIER-CABOT	<i>Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	Rapporteur
Jean VAUNAT	<i>Université Polytechnique de Catalogne</i>	Rapporteur
Patrick DANGLA	<i>IFSTTAR / Laboratoire Navier</i>	Examineur
Antonin FABBRI	<i>ENTPE / LTDS / LGCB</i>	Examineur
Albert GIRAUD	<i>Université de Lorraine / UMR GéoRessources</i>	Examineur
Teddy FEN-CHONG	<i>IFSTTAR / Laboratoire Navier</i>	Directeur de thèse
Jean-Michel PEREIRA	<i>ENPC / Laboratoire Navier</i>	CoDirecteur de thèse
Henry WONG	<i>ENTPE / LTDS / LGCB</i>	CoDirecteur de thèse

Remerciements

Après un peu plus de trois années, j'ai le plaisir d'apposer un point final à mes travaux de doctorat. Cette période a été riche en rencontres scientifiques et amicales, en découvertes, en choix, entrecoupée de rebondissements pour la plupart imprévus au commencement. Ce commencement fut d'ailleurs lui-même imprévu, ou plutôt soudain. Pendant mes deux premières années d'école d'ingénieure à l'ENTPE, je prévoyais d'intégrer directement, après mon cursus, un poste classique au sein de l'un des nombreux services de l'État. Cependant, au cours de ma dernière année, et grâce à quelques échanges avec mon professeur de Travaux souterrains en sols et roches, Henry Wong, j'ai découvert une autre possibilité pour poursuivre de façon approfondie et spécialisée mes études. La suite s'est déroulée à l'École Nationale des Ponts et Chaussées, jusqu'à l'obtention de ce titre de Docteur ès Sciences grâce à de nombreuses personnes que je tiens particulièrement à remercier. La liste étant longue, je souhaite rester relativement brève, bien que l'exercice soit difficile.

Je tiens en premier lieu à remercier les membres de mon jury qui ont accepté d'étudier minutieusement mon travail et de le juger afin de poursuivre et d'ouvrir ma réflexion. Leurs remarques ont été très enrichissantes et c'est pourquoi j'ai énormément apprécié leur investissement pour mes travaux.

En second lieu, et parce que sans lui mon doctorat n'aurait pu être digne de ce nom, je remercie très sincèrement Jean-Michel Pereira. Nos réunions et interactions extrêmement fréquentes, à réfléchir ensemble à comment résoudre tel ou tel problème, ont forgé mes axes de réflexion. Tu as su avoir confiance en moi, je ne sais toujours pas comment ou pourquoi. Tu m'as poussée le plus loin possible vers la résolution des problèmes, au point qu'à la fin, ayant pris l'habitude, il me devenait difficile de m'arrêter là où ma thèse se termine. Parmi les grandes richesses de la formation que tu m'as offerte figurent la qualité et la rigueur scientifique (et même littéraire !). Se demander toujours pourquoi mes résultats sont tels qu'ils sont, sont-ils réalistes, en fonction des hypothèses choisies, sont-ils cohérents, qu'est-ce qu'on pourrait améliorer pour mieux approcher la réalité, quelles sont les limites de mes choix de modélisation, etc. ? Bien que ma thèse soit d'ordre numérique, tu as mis en avant l'importance de la réalité scientifique, ce dont je suis convaincue. Donc merci pour tout ce que tu as su et pu m'apporter dans mon travail, pour ton investissement personnel et merci pour ton amitié.

Merci à Teddy Fen-Chong, qui a accepté d'être mon Directeur de thèse et qui a toujours été disponible au moindre besoin d'aide.

Un grand merci à Henry Wong sans qui je n'aurais pas eu connaissance de l'existence d'un sujet de thèse si intéressant. Tu as toi aussi su avoir confiance en moi tout au long de cette aventure. Ton extrême rigueur scientifique a été un modèle pour moi, et je n' imagine même pas le temps que tu as dû passer à vérifier mes raisonnements bien que la distance n'aie pas facilité nos échanges pour que je puisse pleinement profiter de ta grande expertise.

Merci à Antonin Fabbri qui était fortement impliqué dans le montage de ce projet, notamment à travers le projet ANR-Interface auquel j'ai eu la chance de participer. Nos

nombreuses discussions ont été très enrichissantes et tu m'as toujours impressionnée par ton dynamisme.

Merci aussi à Patrick Dangla pour les quelques échanges que nous avons eu au sujet de Bil et pour la disponibilité dont tu as fait preuve.

Je remercie Georges Arnaud, du Laboratoire de Bordeaux du CEREMA, qui m'a permis pendant mes premiers mois de poste au sein de son service de finaliser ma thèse dans les meilleures conditions possibles. Et merci à mes nouveaux collègues pour leur appui.

Ces quelques années de doctorat ont été menées au sein de l'équipe géotechnique du Laboratoire Navier, dite CERMES. Je ne pourrai pas citer l'équipe entière mais je remercie particulièrement Jean Sulem pour le soutien qu'il m'a apportée pour mes perspectives professionnelles, Emmanuel de Laure pour son amitié et nos échanges fleuris, Rachida Atmani pour son appui permanent et pour sa gaieté quotidienne, Nicolas Lenoir (même si ton bureau était hébergé au CERMES et que tu faisais partie d'une autre équipe), pour son amitié, son regard personnel sur beaucoup de sujets et les très bons moments partagés, et Jean-François en co-bureau presque continu ! Enfin et surtout, plus qu'un grand merci à tous mes amis découverts au CERMES, Vinh, Solenn, Simona, Rawaz, Baptiste et tous les autres amis du CERMES. Votre soutien et les très bons moments passés ensemble au CERMES ou ailleurs sont inoubliables. Je suis fière de vous compter parmi mes amis en espérant que nous saurons entretenir cette amitié malgré la distance.

Beaucoup de pensées et de reconnaissance à Doris et à mes amis de l'ENTPE, Julia, Anthony, Mathieu, Maxime, Maud et Loïc, Étienne, Thibaut, Martial, Marie-Hélène, Grégoire, qui me manquera, et tous les autres que je ne peux pas citer. Nirina, Mathilde, je ne saurai jamais comment vous dire merci. Nirina, tu as toujours tellement cru en moi que je ne comprends pas toujours pourquoi, mais j'espère que tu te rends compte à quel point tu es importante pour moi.

Je remercie mon oncle Antoine qui s'est toujours intéressé à l'avancement de mes travaux, et qui a fait le déplacement pour ce jour important.

Enfin, je ne sais pas comment dire merci à Fabien. Même si tu n'as pas connu avec moi les premières années de ma thèse, tu es arrivé au moment le plus difficile et tu as toujours essayé de me motiver au maximum pour finir au plus vite dans les meilleures conditions possibles. Quand je n'arrivais pas à résoudre certains problèmes malgré l'aide précieuse de Jean-Michel, tu réfléchissais avec moi pour m'éclairer au mieux. Tu n'imagines pas à quel point ton soutien inébranlable et la confiance que tu avais en moi sont importants à mes yeux. Tu as eu la chance d'être le premier à relire ma thèse en entier et je te remercie pour cette lourde tâche.

Ces remerciements s'achèvent avec les personnes qui ont le plus compté : mes parents et ma sœur Clara. Cette thèse devrait vous être dédiée. Sans vous, mes parents chéris, je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui. Vous m'avez permis de faire les études que je souhaitais et m'avez toujours soutenue dans mes choix et conseillée du mieux que vous pouviez. Tout ce qui m'importe c'est que vous soyez fiers de moi et le mot merci ne suffit pas pour vous.

Sommaire

Résumé	11
Abstract	13
Introduction générale	15
1 Thermodynamique des Milieux Poreux Réactifs	23
1.1 Description cinématique	25
1.1.1 Description d'un milieu poreux saturé	25
1.1.2 Hypothèse de continuité et Volume Élémentaire Représentatif	26
1.1.3 Description lagrangienne du mouvement du squelette	26
1.1.4 Description eulérienne du mouvement du squelette	28
1.1.5 Porosité, densité massique et molaire	29
1.1.6 Description du mouvement du fluide	31
1.2 Lois de conservation	32
1.2.1 Dérivées particulières et matérielles	32
1.2.2 Conservation de la masse	35
1.2.3 Conservation de la quantité de mouvement et tenseur des contraintes	37
1.2.4 Hypothèse des petites transformations	38
1.3 Thermodynamique des milieux continus ouverts	38
1.3.1 Thermostatique de fluides homogènes	39
1.3.2 Thermodynamique du milieu poreux	42
1.4 Le comportement chimio-poroélastique	48
1.4.1 Poroélasticité	48
1.4.2 Chimio-poro-élasticité	50
2 Modèle HCM 1D et Méthode des Volumes Finis	55
2.1 Modèle HCM et carbonatation de la pâte de ciment	58
2.1.1 Réactions de carbonatation considérées	58
2.1.2 La pâte de ciment : un milieu poroélastique saturé	59
2.1.3 Modèle chimio-poromécanique	61
2.2 Résolution numérique	63
2.2.1 Homogénéisation des propriétés poroélastiques de la pâte de ciment	63
2.2.2 Principaux paramètres et résolution numérique	64
2.3 Résultats et discussion	65
2.3.1 Position du problème	65
2.3.2 Résultats	66
2.4 Conclusion	72

3	Modèle HCM 2D et Méthode des Éléments Finis	75
3.1	Formulation forte du problème	77
3.1.1	Synthèse des équations du problème global	77
3.1.2	Endommagement isotrope	79
3.1.3	Conditions aux limites	85
3.1.4	Conditions initiales	86
3.2	Formulation variationnelle du problème	86
3.2.1	Principe des travaux virtuels pour le champ de déplacements	87
3.2.2	Principe des travaux virtuels pour le champ de pressions	87
3.2.3	Principe des travaux virtuels pour le champ des concentrations	88
3.2.4	Principe des travaux virtuels pour le champ des avancements de réaction	88
3.2.5	Synthèse pour le problème global	89
3.3	Discrétisations spatiale et temporelle	90
3.3.1	Discrétisation spatiale	90
3.3.2	Discrétisation temporelle	93
4	Code Bil	97
4.1	Principe général	98
4.2	Architecture du code	99
4.2.1	Fichier d'entrée	99
4.2.2	Structure d'un modèle	101
4.2.3	Bil.c	102
4.2.4	Algorithme du calcul	103
4.3	Fonctions spécifiques	107
4.4	Validation du code numérique Bil	108
5	Validation du modèle HCM et simulations	109
5.1	Implémentation du modèle HCM dans le code Bil	110
5.2	Validation des processus découplés du modèle HCM	114
5.2.1	Processus de déformations	114
5.2.2	Transport d'une espèce chimique par diffusion	119
5.2.3	Processus de consolidation	122
5.3	Simulation de la carbonatation d'un échantillon	125
5.3.1	Présentation de l'étude expérimentale menée par (Fabbri et al., 2009)	126
5.3.2	Modélisation de la carbonatation	126
5.3.3	Modélisation des essais mécaniques	131
5.4	Retour d'expérience des simulations	134
5.4.1	Pas de temps et pas d'espace	134
5.4.2	Choix des éléments	135
5.4.3	Oscillations liées aux termes de transport	136
5.4.4	Oscillations liées aux réactions chimiques et raideur du front réactif	137
	Conclusion générale	139

SOMMAIRE

5

Bibliographie

146

Liste des principaux symboles et abbréviations

$(O, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ repère orthonormé

$\mathbf{1}$ tenseur unité

Abbreviations

GES gaz à effet de serre

HCM hydro-chimio-mécanique ou chimio-poromécanique

MMC mécanique des milieux continus

VER volume élémentaire représentatif

Caractères grecs

Δ tenseur des déformations de Green-Lagrange

δ_{ij} symbole de Kronecker

ε_s déformations déviatoriques du squelette

ε_v déformations volumiques du squelette

Φ dissipation totale d'un milieu poreux déformable

Φ_f dissipation liée au transport de masse fluide

Φ_s dissipation mécanique du squelette

Φ_{th} dissipation liée au transport de chaleur

γ^α accélération d'une particule de la phase α

λ conductivité thermique du matériau

μ_{kf} potentiel chimique molaire

η^k densité molaire apparente de l'espèce k

η_k densité molaire intrinsèque de l'espèce k

Ω domaine d'étude

Ω_0 volume du milieu poreux dans la configuration de référence

Ω_t volume du milieu poreux à l'instant t

Ω_t^p volume poreux connecté du milieu à l'instant t

Π tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff

ϕ porosité lagrangienne du milieu

ψ énergie libre volumique d'Helmholtz

ψ_m^α énergie libre spécifique d'Helmholtz de la phase α

ρ^α masse volumique apparente de la phase α

ρ_α	masse volumique intrinsèque de la phase α
$\boldsymbol{\sigma}$	tenseur des contraintes totales de Cauchy
$\boldsymbol{\sigma}'$	tenseur des contraintes effectives
σ_m	contrainte moyenne effective
$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$	tenseur des contraintes endommagées
ν_k	coefficient stoechiométrique de l'espèce k
$\dot{\xi}$	taux d'avancement de réaction
ξ	avancement de réaction

Caractères latins

\mathcal{A}	activité chimique de <i>de Donder</i>
b	coefficient de Biot
d	variable d'endommagement
e	déviateur du tenseur des déformations
e	déviateur du tenseur des déformations
E	énergie du système
\mathcal{E}	énergie interne du système
e	énergie interne volumique du milieu poreux
e_m^α	énergie interne spécifique de la phase α
\mathbf{F}	efforts à distance s'exerçant sur le milieu poreux
\mathcal{F}	transformation du milieu
\mathbf{f}^α	densité massique des efforts à distance s'exerçant sur la phase α
\mathcal{F}^{-1}	transformation inverse du milieu
f_d	critère d'endommagement
\mathbf{F}	transformation linéaire tangente du milieu
g	pesanteur
G	module de cisaillement
g_m^α	enthalpie libre spécifique ou énergie libre spécifique de Gibbs de la phase α
h_m^α	enthalpie spécifique de la phase α
I_1	premier invariant du tenseur des contraintes effectives
J	jacobien de la transformation
J_2	second invariant du tenseur des contraintes effectives
J_Q	flux de chaleur traversant la surface S_t
\mathbf{k}_f	conductivité hydraulique du fluide
\mathcal{K}	énergie cinétique du système
K	module de compressibilité volumétrique drainé
l_h	longueur caractéristique des hétérogénéités d'un matériau poreux hétérogène
$l_{d\Omega}$	longueur caractéristique d'un volume élémentaire $d\Omega$
\mathbf{M}_O	moment au point O des efforts extérieurs exercés sur le milieu
\mathbf{M}^f	courant relatif lagrangien de masse fluide
\mathcal{M}_k	masse molaire de l'espèce k

$\dot{m}_{\rightarrow k_f}$	taux de masse produite ou consommée par réaction chimique par unité de volume élémentaire
m_α	contenu en masse de la phase α
N	module de Biot
n	porosité eulérienne du milieu
\mathbf{n}	vecteur normal unitaire
N^{k_f}	courant molaire relatif lagrangien de l'espèce k_f
n^k	densité molaire apparente lagrangienne de l'espèce k
\dot{n}^k	variation molaire de l'espèce k due aux réactions chimiques
\mathcal{P}_e	puissance des efforts extérieurs
P_t	point géométrique du domaine à l'instant t
\mathbf{q}	vecteur courant de chaleur
\mathcal{Q}	taux de chaleur reçue par le système
q	contrainte déviatorique
r_q	densité volumique du taux de chaleur reçue par radiation
\mathbf{s}	déviateur des contraintes effectives
\mathbf{s}	déviateur des contraintes
\mathcal{S}	entropie totale
s_m^α	entropie spécifique de la phase α
s	entropie volumique
\mathbf{T}	densité surfacique des efforts exercés sur le milieu
T	température absolue
t	temps courant
\mathbf{u}^α	déplacement de la phase α
\mathbf{V}^D	vitesse de Darcy
\mathbf{v}^α	vitesse de la phase α
$\mathbf{v}^{r,f}$	vitesse relative du fluide par rapport au squelette
\mathbf{w}^f	vecteur courant relatif de masse fluide eulérien
\mathbf{x}	vecteur position dans la configuration eulérienne
\mathbf{X}	vecteur position dans la configuration lagrangienne

Opérateurs

$\frac{D}{Dt}$	dérivée matérielle
$\frac{d^\alpha}{dt}$	dérivée particulière en suivant la phase α
div	divergence eulérienne
Div	divergence lagrangienne
grad	gradient eulérien
Grad	gradient lagrangien

Résumé

En vue de réduire à moyen terme les émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique, le captage-transport-stockage du dioxyde de carbone (CO_2) est considéré comme une technologie prometteuse. Plusieurs sites pilotes existent déjà dans le monde. Cependant, avant de développer la technique de façon industrielle, des recherches expérimentales, théoriques et numériques doivent être menées afin de garantir le succès et la pérennité d'un projet de stockage. Sur un site de stockage, les discontinuités naturelles ainsi que le(s) puits d'injection constituent des chemins préférentiels pour des fuites éventuelles. L'intégrité du puits et donc la garantie de son étanchéité est critique au niveau de la roche de couverture. Ce travail de doctorat s'attache à l'étude des effets liés à la présence de dioxyde de carbone sur les géomatériaux impliqués lors du stockage du CO_2 , et plus particulièrement, sur le ciment du puits d'injection.

Après injection et remontée du panache de dioxyde de carbone vers la roche de couverture, le ciment du puits au niveau de la zone triple (puits/réservoir/couverture) est en contact avec un fluide saturé en CO_2 dissous. Un tel fluide, au pH acide, est amené à réagir avec les géomatériaux et entraîne diverses réactions de dissolution des minéraux de la matrice cimentaire ainsi que des réactions de précipitation pouvant altérer le matériau. Le couplage fort existant entre réactions chimiques et comportement poro-mécanique du ciment du puits peut en effet induire un endommagement de la matrice cimentaire, lié aux modifications de la porosité et des caractéristiques de transport, à la dégradation des modules mécaniques, ou encore à la création de surpressions interstitielles localisées.

Un modèle constitutif entièrement couplé a été développé pour simuler le comportement chimio-poromécanique du ciment en présence d'un fluide chargé en CO_2 . Ce modèle a été implémenté dans deux codes numériques, à savoir, un code aux volumes finis d'une part, et un code aux éléments finis, BIL, développé au Laboratoire Navier, d'autre part. La première implémentation se révèle être bien adaptée aux problèmes de transport réactif à front raide, et est utilisée dans ce mémoire pour modéliser une géométrie unidimensionnelle alliant ciment du puits et roche de couverture. La seconde méthode d'implémentation est quant à elle mieux adaptée à la modélisation du comportement poro-mécanique du ciment, mais, comme nous le verrons, nécessite des adaptations numériques afin d'être convenable pour la modélisation de phénomènes chimiques impliquant des discontinuités. Dans ce travail, l'endommagement mécanique lié aux phénomènes chimiques est évalué d'une part via une approche micro-mécanique simplifiée, basée sur les fractions volumiques des constituants, et d'autre part par une théorie de l'endommagement isotrope. Enfin, en ce qui concerne la seconde approche, les résultats sont comparés à des tests expérimentaux issus de la littérature scientifique dans le contexte du stockage géologique du CO_2 .

Mots-clés : stockage géologique, dioxyde de carbone, carbonatation, couplages chimio-poromécaniques, simulation numérique, puits d'injection

Abstract

In order to reduce in medium-term the anthropogenic original greenhouse gas, the processes of capture-transport-storage of carbon dioxide (CO_2) is considered as a promising technology. Several pilot sites already exist in the world. However, before developing the technology on an industrial scale, experimental, theoretical and numerical researches have to be performed in order to ensure the success and the sustainability of a storage project. In a storage site, the natural discontinuities of the rocks and of the injection wells are normally the preferential leak paths of CO_2 . The problems of the integrity of the well and thus ensuring its sealing are the critical points of the caprock. In this context, the present PhD research focuses particularly on the cement injection wells.

After the injection and the ascent of the CO_2 plume to the caprock, the cement paste of well at the triple zone (well/ reservoir/caprock) is contacted with a fluid saturated with dissolved CO_2 . Because of its acidity, such a fluid is reacted with geomaterials and causes diverse reactions of dissolution of the minerals in the cementitious matrix and precipitation reactions that may affect the material. The strong coupling existing between the chemical reactions and poro-mechanical behavior of the cement well can indeed induce damage to the cementitious matrix related to the modifications of the porosity and the transport characteristics, to the degradation of mechanical modulus, or to the development of localized pore pressure.

A constitutive model fully coupled has been developed to simulate the chemo-poro-mechanical behaviour of the hard cement paste of the well with the presence of a CO_2 -rich fluid. This model has been implemented in two numerical codes: on the one hand, a finite volume code, and on the other hand, a finite element code, BIL, developed at the Navier Laboratory. The first implementation was found to be well adapted to the problems of reactive transport with sharp front, and is used in this thesis to modeling an one-dimensional geometry by combining the cement well and the caprock. The second implementation method is best suited to modeling the poro-mechanical behavior of cement, but, as we shall see, requires numerical adaptations in order to be suitable for modeling chemical phenomenon involving discontinuities. In this work, mechanical damage related to chemical phenomena is evaluated firstly via a simplified micro-mechanical approach, and secondly a theory of isotropic damage. Finally, the results are compared to experimental tests from the scientific literature in the context of the CO_2 geosequestration.

Keywords: geological storage, carbon dioxide, carbonation, chemo-poromechanical couplings, numerical simulation, cement wellbore

Introduction générale

Contexte

Depuis l'époque pré-industrielle, l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (notés GES dans la suite) résultant des activités humaines impacte de plus en plus notre environnement. Ce constat se traduit principalement au travers du réchauffement climatique, de la variation des extrema de température, de la croissance de la fréquence et de l'intensité des épisodes de catastrophes naturelles telles que les inondations, les tempêtes, la sécheresse, les submersions marines ou encore l'accélération de l'érosion du trait de côte. D'après le dernier rapport ([GIEC, 2013](#)) du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), la température moyenne globale de surface a augmenté de 0.78 °C entre les périodes 1850-1900 et 2003-2012. Sont inclus dans les GES le dioxyde de carbone (noté CO₂), le méthane, le protoxyde d'azote, et les gaz frigorigènes (perfluorocarbone, hydrofluorocarbone, hexafluorure de soufre, chlorofluorocarbone responsables de l'altération de la couche d'ozone...). Les émissions globales de GES se sont accrues de 70 % entre 1970 et 2004, dont une augmentation de 24 % entre 1990 et 2004, d'après le rapport spécial du GIEC paru en 2007 ([Metz, 2007](#)).

En conséquence de l'augmentation continue de la population mondiale, l'utilisation prédominante de l'énergie fossile, le développement énergivore des pays émergents, l'absence de réduction significative des consommations énergétiques des pays développés et l'essor de la mondialisation, les émissions de GES ne cessent de croître, dépassant chaque année des records. Les émissions de CO₂ augmentent en moyenne de 1.6 % par an, et connaissent des pics comme ce fut le cas en 2010. L'Agence internationale de l'énergie a révélé que les émissions de dioxyde de carbone avaient atteint un record de 30.6 gigatonnes en 2010, soit plus de 5 % qu'en 2009.

À la fin du XXI^e siècle, l'augmentation de la température à la surface du globe sera probablement supérieure à 1,5 °C par rapport à l'époque allant de 1850 à 1900. De nombreuses conséquences sont à prévoir, tant au niveau environnemental qu'au niveau socio-économique et technologique. Les experts internationaux ont estimé qu'à moins de contenir la hausse moyenne de température sous la barre des 2°C, des changements irréversibles et potentiellement catastrophiques deviendraient très probables. Pour éviter un tel avenir, dont l'activité humaine est pleinement responsable, de nombreuses dispositions réglementaires ont vu le jour, notamment depuis les années 1990, tant au niveau international, européen, que français. Après le Sommet de la Terre à Rio en 1992, la politique de lutte contre le réchauffement climatique a été concrétisée en 1994 avec l'application de la Convention cadre sur les changements climatiques, puis, en 2005, à l'échelle mondiale,

avec l'entrée en vigueur du Protocole de Kyoto, ratifié par la plupart des pays développés à l'exception notable des États-Unis en 1997. Cet accord devait prendre fin en 2013, mais face à l'absence de consensus international à l'issue des conférences mondiales sur le climat (Sommet de Copenhague notamment), le protocole de Kyoto a été prorogé jusqu'en 2020. Cette prolongation a été ratifiée par quelques pays dont les membres de l'Union Européenne, la Norvège, quelques pays de l'Europe de l'Est et l'Australie, qui ne sont responsables que de 15 % des émissions de gaz à effet de serre. Quant aux autres signataires de l'accord de 1997 – le Canada, la Russie, le Japon et la Nouvelle-Zélande, ils se sont retirés du protocole.

Parallèlement aux accords internationaux, l'Union Européenne s'est engagée pour la lutte contre le changement climatique au travers notamment de la directive plan climat en matière d'énergie et de changement climatique. Cette directive, appelée Paquet Énergie Climat, date de 2008 et a été approuvée par les chefs d'État et de gouvernement européens. Son plan d'action, aux objectifs ambitieux, préconise d'ici à 2020 :

- d'augmenter de 20 % l'efficacité énergétique,
- de réduire de 20 % les émissions de gaz à effet de serre,
- d'atteindre une proportion de 20 % d'énergies renouvelables dans la consommation énergétique totale de l'UE d'ici 2020
- d'atteindre une proportion de 10 % de biocarburants dans la consommation totale des véhicules d'ici 2020.

Actuellement, l'Union Européenne met en place une nouvelle proposition de paquet énergie-climat visant à fixer de nouveaux objectifs pour 2030.

À l'échelle de la France, plusieurs engagements ont été pris et continuent d'être complétés par de nouveaux objectifs à la suite de la ratification du Protocole de Kyoto et de sa prorogation. En 2007, le Grenelle de l'Environnement a été impulsé pour être mis en œuvre en 2009 par la loi Grenelle 1 et en 2010 complété par la loi Grenelle 2. En parallèle, divers plans climat ont été mis en place en France depuis 2004 et sont actualisés tous les deux ans.

À long terme, des énergies renouvelables au rendement élevé et à l'impact écologique faible tout au long de leur cycle de vie devront être largement développées mondialement. Nos habitudes, tout autant pour les pays développés et nouvellement industrialisés que pour les pays émergents, devront radicalement changer. Mais il est évident que l'impulsion des pays développés s'essouffle et que la gouvernance ne place plus comme prioritaire la volonté de réduire rapidement et efficacement nos émissions de GES dans le contexte politico-économique de ces quelques dernières années (échec des derniers sommets mondiaux sur l'environnement, réduction des aides européennes et françaises pour un développement accéléré des énergies renouvelables par exemple). Néanmoins, le cadre réglementaire instauré au début du XXI^e siècle a permis de lancer concrètement plusieurs projets visant à réduire efficacement l'impact des activités anthropologiques sur l'atmosphère à moyen et long terme grâce à de nouvelles technologies.

Stockage géologique du dioxyde de carbone

Le captage, transport et stockage du dioxyde de carbone (CTSC), dont notre étude porte sur le troisième axe, fait partie des solutions prometteuses à moyen terme dans le but de réduire les émissions anthropiques de CO₂. Selon l'Agence internationale de l'énergie, le CTSC pourrait contribuer à hauteur de 19% à la réduction des émissions de GES au niveau mondial d'ici 2050, soit environ 5 Gt de CO₂ par an en moins émis.

Le principe du CTSC consiste à capturer le CO₂ au niveau de sources fortement émettrices (centrales électriques, cimenteries, raffineries, aciéries) en le séparant des autres gaz rejetés. Il est ensuite déshydraté et comprimé jusqu'à atteindre une forme supercritique qui lui confère la densité proche de celle d'un fluide tout en conservant la viscosité faible d'un gaz, facilitant ainsi son transport, idéalement par gazoducs, vers un site de stockage adéquat qui empêchera son retour dans l'atmosphère. Les réservoirs de stockages sont des réservoirs géologiques qui peuvent sensiblement varier relativement à leur localisation, profondeur, caractéristiques rocheuses, capacité, injectivité, mais dans tous les cas, ces réservoirs doivent permettre de confiner le CO₂ de façon durable et intégrée, en évitant tout retour du gaz vers l'atmosphère à long terme.

Le stockage géologique du CO₂ a donné lieu depuis le milieu des années 2000 à l'adaptation des textes juridiques existants, afin d'encadrer cette nouvelle technologie. Certaines particularités, notamment le maintien à long terme du CO₂ dans le milieu géologique pour l'environnement et la santé humaine, ont justifié l'élaboration de dispositions spécifiques.

À l'échelle internationale, le Protocole de Londres, en 2006, puis la Convention OSPAR, en 2007 ont été amendées. L'objectif de ces deux conventions est la protection du milieu marin. Elles ouvrent la possibilité d'une injection de CO₂ dans des formations géologiques situées sous les fonds marins.

Au niveau de l'Europe, la Directive 2009/31/CE du 23 avril 2009 relative au stockage géologique du dioxyde de carbone a été publiée dans le but de garantir un stockage en toute sécurité du CO₂ et d'interdire une injection dans la colonne d'eau du milieu marin.

Enfin, la France ayant souhaité s'engager dans la voie du captage - stockage géologique du CO₂, la Directive européenne a été transposée en 2010 dans un article de la loi Grenelle 2 et dans un article de l'ordonnance 2010-1232. Ces transpositions portent, d'une part, sur l'engagement de la France pour l'environnement, pour ce qui relève de la recherche de formations aptes au stockage géologique, et d'autre part, sur les diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union Européenne en matière d'environnement, pour l'exploitation d'un site de stockage géologique de CO₂.

Trois types de réservoirs peuvent être envisagés : les aquifères salins profonds, dont les eaux sont impropres à leur consommation par l'homme, les gisements d'hydrocarbures exploités déplétés et les veines de charbon remplies de méthane naturel dont la récupération est assistée par l'injection de CO₂. Cette dernière solution pose de nombreux problèmes de mise en œuvre, notamment du fait de la perte d'injectivité induite par le gonflement des veines de charbon au contact du CO₂ (cf (Brochard, 2011), (Nikoosokhan et al., 2012), (Vermorel and Pijaudier-Cabot, 2013)).

Dans les deux premiers types de réservoir, on vise un stockage dans une roche sédimentaire à la fois :

- poreuse : le volume disponible pour les fluides est élevé,
- perméable : les fluides y circulent aisément,
- et surmontée d'un sédiment de type argileux qui est au contraire très peu perméable et capable d'assurer l'étanchéité à très long terme du stockage.

Ces deux couches sédimentaires superposées, le plus souvent épaisses de plusieurs dizaines de mètres, sont appelées respectivement le réservoir (ou roche hôte) et la couverture.

Le réservoir doit présenter une profondeur suffisamment élevée, de préférence supérieure à 800 m, pour que pression et température réunies correspondent aux conditions requises pour que le CO₂ reste sous phase supercritique, et augmenter ainsi l'injectivité et la capacité des réservoirs. Dans le diagramme de phase pression-température du dioxyde de carbone, le point critique a pour coordonnées 31°C et 7,3 MPa. Si la température et/ou la pression augmente, le fluide sera sous forme supercritique et sera doté de propriétés physiques intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz (densité, viscosité, diffusivité).

La capacité globale de stockage des aquifères salins est estimée entre 1 000 et 10 000 Gt de CO₂, et pour les gisements de pétrole et gaz déplétés, elle est estimée entre 675 et 920 Gt (Damen et al., 2006). Mais l'estimation des capacités de stockage est relativement incertaine du fait de la diversité et de la complexité des processus physico-chimiques pouvant avoir lieu dans la roche réservoir lors du stockage. En fonction du type de roche réservoir, de la composition chimique des fluides et des conditions in-situ (température, pression, salinité, ...), des réactions de dissolution ou de précipitation des minéraux se produisent à proximité du puits (Regnault et al., 2005). Ces réactions peuvent entraîner une augmentation ou une diminution des débits d'injection.

Le stockage peut avoir lieu dans des formations géologiques situées dans les sous-sols continentaux (onshore), ou sous les fonds marins (offshore). En France, le stockage est principalement envisagé dans des formations aquifères profondes continentales, bien que le seul projet de stockage expérimental ayant vu le jour pour le moment en France soit dans un réservoir de gaz épuisé. Depuis début 2010, Total teste à Lacq le premier démonstrateur intégré de la chaîne complète de captage-transport-stockage de CO₂ industriel en Europe.

Plusieurs projets de stockage existent dans le monde (Michael et al., 2010). Parmi les projets pilotes en aquifère salin, on peut citer le projet de Frio, aux États-Unis, de Ketzin en Allemagne, ou de Nagaoka au Japon. Ces projets sont des projets expérimentaux qui visent à démontrer la possibilité d'une injection de CO₂ en toute sécurité dans une formation géologique jugée au préalable adéquate. Ils permettent aussi de tester la validité de modèles conceptuels hydrologiques et géochimiques et d'acquérir l'expérience nécessaire pour développer des opérations de stockage à grande échelle. De plus, des projets relevant d'opérations commerciales ont été développés en Algérie (In Salah), au Canada (Alberta Bassin, Weyburn), en Australie (Gorgon) et en Norvège (Snøhvitn Sleipner).

L'injection du dioxyde de carbone supercritique dans le réservoir est permise par un ou plusieurs puits, à une pression suffisante pour pénétrer dans le réservoir. Dès lors, en

tant que phase fluide, il se déplace à l'intérieur de celui-ci en réponse à des forces variées qui conjuguent leurs effets :

- les différences de pression entretenues par l'injection, ainsi que les éventuels gradients préexistants (qui déterminent les écoulements au sein du réservoir ou du recouvrement sédimentaire),
- la force de gravité due au contraste de masse volumique (ou de densité) entre le CO_2 et les autres fluides, en général plus lourds (eau salée dans le cas des aquifères, eau salée et huile dans le cas des gisements),
- les forces dites capillaires, liées aux interfaces courbées qui matérialisent la limite entre les phases fluides, et donc à la distribution des fluides dans l'espace poreux.

Tant que le régime d'injection est maintenu, l'eau présente dans le réservoir tend à être chassée par le CO_2 qui se met en place. Les propriétés du réservoir, différentes d'un point à un autre, sont plus ou moins favorables aux écoulements. Avec la présence simultanée de plusieurs fluides en proportions variables, elles opposent aux mouvements du CO_2 une résistance qui peut varier beaucoup selon la localisation dans la formation rocheuse. Dans les réservoirs sédimentaires de perméabilité assez homogène, sous l'action des forces de gravité, le CO_2 aura tendance à former un panache compact, qui viendra se placer au sommet (ou toit) du réservoir, au contact de la couverture. Dans cette configuration, une partie du CO_2 injecté peut rester en phase de post-injection en contact avec la couverture et la pâte de ciment durcie du puits.

Problématique

Le cadre réglementaire européen et français vise en priorité la garantie d'un stockage de CO_2 sécuritaire pour l'environnement et la santé humaine, sans pollution des nappes d'eau potable souterraines subjacentes aux réservoirs géologiques. Cette garantie étant nécessaire à l'acceptation par le public de la technologie, elle favorisera la réussite et le développement du CTSC.

De nombreuses problématiques mettant en jeu les couplages thermo-hydro-chimio-mécaniques rendent cependant cette technologie compliquée et difficile à garantir de tout risque pour l'environnement et les êtres vivants ([Damen et al., 2006](#)).

Lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau présente dans le réservoir ou dans les pores des géomatériaux (roche de couverture, pâte de ciment durcie du puits d'injection ou d'un puits d'exploitation d'hydrocarbures abandonné), le milieu s'acidifie fortement par libération d'ions hydroxydes et d'acide carbonique. Les géomatériaux en présence peuvent alors subir des dégradations résultant de diverses réactions chimiques de dissolution, lixiviation ou encore précipitation de minéraux et cristaux. Ces réactions chimiques modifient la composition chimique des géomatériaux et leur structure et caractéristiques mécaniques et propriétés de transport (porosité, perméabilité, résistance mécanique en compression, traction et cisaillement, ...). Elles modifient aussi les caractéristiques propres au fluide saturant les matériaux poreux (masse volumique, potentiel chimique, diffusivité, convection, ...). D'un point de vue thermique, le CO_2 supercritique est injecté à une température avoisinant les 30-40°C alors que le réservoir et la couverture,

à une profondeur d'environ 800 m sont à une température de 80°C. Cette différence de température peut entraîner le refroidissement et la contraction des roches qui, si elles sont fragiles, pourraient se fissurer. Enfin, la température est directement reliée aux cinétiques des réactions chimiques et aux propriétés de transport. Les couplages entre phénomènes mis en jeu sont par conséquent nombreux et complexes.

D'autre part, certaines zones présentant plusieurs voies potentielles de migration existent au sein du système de stockage du CO₂.

Au cours d'un stockage à long-terme, les puits abandonnés de gaz ou de pétrole, tout comme les puits d'injection de CO₂ peuvent être un chemin de fuite préférentiel. L'étude menée par (Gasda et al., 2004) sur les risques de fuite du CO₂ pouvant être rencontrés à proximité du puits d'injection recense deux types principaux : fuites au travers de matériaux endommagés ou le long des interfaces entre matériaux.

Concernant les risques liés à la couverture, on peut citer la réactivation des failles, la rupture par cisaillement ou encore le dépassement de la pression d'entrée de la formation de couverture. La réactivation de failles hydrauliquement reliées au réservoir peut aussi mettre en péril la durabilité du stockage.

Une fuite de dioxyde de carbone peut réduire l'efficacité du stockage, mais surtout causer des problèmes environnementaux et sanitaires importants, voire catastrophiques (Lewicki et al., 2007). En 1986, une libération massive de CO₂ naturel a eu lieu au Cameroun, au Lac Nyos, tuant au moins 1 700 personnes dans un rayon de plus de 15 km. Ce lac stratifié formé dans un cratère volcanique et ayant accumulé plusieurs millions de m³ de CO₂ dans une strate profonde a subi un glissement de terrain d'origine volcanique ayant entraîné le brassage des eaux et la libération rapide et massive du CO₂.

Les chemins préférentiels de migration nécessitent donc une caractérisation poussée de leur réponse pendant et après l'injection du dioxyde de carbone. À cette fin, de nombreuses études expérimentales sur site et en laboratoire ont été menées ((Carey et al., 2007), (Duguid and Scherer, 2010), (Bemer and Lombard, 2009), (Fabbri et al., 2009), (Egermann et al., 2006), (Zemke et al., 2010), (Scherer et al., 2005)) et doivent être accompagnées du développement de modèles théoriques et numériques plus ou moins complexes faisant appel à de multiples phénomènes physiques ((Pijaudier-Cabot and Pereira, 2013), (Rutqvist, 2012)).

Les modèles numériques aujourd'hui existants prennent en compte par exemple les effets de l'endommagement chimique (Carey et al., 2007), hydrique, mécanique, des couplages hydro-mécaniques ((Seyedi et al., 2009), (Rohmer and Seyedi, 2010), (Vilarrasa et al., 2010)), hydro-géochimiques ((Shen, 2013), (Huet et al., 2010)), thermo-hydro-mécaniques (Mainguy et al., 2007), voire thermo-chimio-poromécaniques, sans pour autant coupler fortement tous ces aspects de façon monolithique. Les couplages multiphysiques sont pour le moment majoritairement séquentiels ((Huet et al., 2010), (Seyedi et al., 2009), (Murad et al., 2013)), et ce pour des raisons simplificatrices de modélisation et de résolution.

Un des principaux problèmes qui se posent est d'identifier et de prévoir le comportement d'un puits cimentaire en présence de dioxyde de carbone dans le cas où le fluide aurait atteint le puits.

Objectifs

Le but de ce travail de thèse est de proposer une modélisation numérique des couplages hydro-chimio-mécaniques (HCM) incluant les effets de l'endommagement chimique et poromécanique des géomatériaux mis en jeu dans le contexte du stockage géologique du dioxyde de carbone. Les couplages étant très complexes, une modélisation numérique par résolution monolithique nécessitera des simplifications mais devra donner une idée relativement réaliste des effets du CO_2 sur le matériau cimentaire.

Dans cette optique, il est nécessaire de présenter le cadre thermodynamique des milieux poreux saturés pouvant être le siège de réactions chimiques. La thermodynamique des milieux poreux sera le pilier de la conception du modèle entièrement couplé chimio-poromécanique développé dans ce travail de doctorat.

Le second chapitre développe la conception du modèle unidimensionnel HCM ainsi que son implémentation dans un code aux volumes finis.

Les trois derniers chapitres relèvent du modèle bi-dimensionnel qui a ensuite été développé et implémenté dans un code aux éléments finis développé au Laboratoire Navier par Patrick Dangla nommé Bil. Le chapitre 3 a trait à la présentation du modèle 2D et à sa discrétisation par la méthode des éléments finis. Le chapitre 4 présente le fonctionnement du code de calcul Bil. Enfin, le dernier chapitre est composé de la validation numérique du modèle à partir de solutions analytiques et de résultats expérimentaux pour les couplages pris isolément et deux par deux. La simulation finale pour le modèle complet est confrontée à une étude expérimentale issue de la littérature scientifique.

Chapitre 1

Thermodynamique des Milieux Poreux Réactifs

Sommaire

1.1	Description cinématique	25
1.1.1	Description d'un milieu poreux saturé	25
1.1.2	Hypothèse de continuité et Volume Élémentaire Représentatif	26
1.1.3	Description lagrangienne du mouvement du squelette	26
1.1.4	Description eulérienne du mouvement du squelette	28
1.1.5	Porosité, densité massique et molaire	29
1.1.6	Description du mouvement du fluide	31
1.2	Lois de conservation	32
1.2.1	Dérivées particulières et matérielles	32
	Dérivées particulières d'une grandeur scalaire	32
	Dérivées particulières d'une intégrale de volume	33
	Dérivée matérielle d'une intégrale de volume	34
1.2.2	Conservation de la masse	35
	Expression eulérienne de la conservation de la masse de squelette	35
	Expression eulérienne de la conservation de la masse du fluide	35
	Expression eulérienne de la conservation de la quantité de matière d'une espèce solide ou fluide	35
	Expression lagrangienne de la conservation de la quantité de matière d'une espèce solide ou fluide	36
1.2.3	Conservation de la quantité de mouvement et tenseur des contraintes	37
1.2.4	Hypothèse des petites transformations	38
1.3	Thermodynamique des milieux continus ouverts	38
1.3.1	Thermostatique de fluides homogènes	39
	Conservation de l'énergie et équilibre entropique	39
	Équations d'état	40
	Potentiel chimique et Équation de Gibbs-Duhem	41
1.3.2	Thermodynamique du milieu poreux	42
	Premier principe	42
	Second principe	43
	Dissipations et Inégalité de Clausius-Duhem	44

Équations d'état du fluide	45
Équations d'état du squelette	46
Lois de conduction	47
1.4 Le comportement chimio-poroélastique	48
1.4.1 Poroélasticité	48
1.4.2 Chimio-poro-élasticité	50
Potentiel chimique	50
Fluide saturant réactant	51
Avancement de réaction	52
Thermodynamique d'un matériaux poro-élastique soumis à des réactions de dissolution	53

Ce chapitre s'attache à rappeler le cadre thermodynamique menant aux équations fondamentales de la mécanique des milieux poreux.

La principale difficulté rencontrée lors de l'étude de la mécanique des milieux constitués d'un squelette déformable et de fluides saturant l'espace poreux, par extension des résultats classiques de la Mécanique des Milieux Continus, réside dans la coexistence de plusieurs milieux continus (squelette et fluides interstitiels) ainsi que dans le caractère *ouvert* des milieux étudiés.

La prise en compte des effets des réactions chimiques dont le milieu poreux peut être le siège dans le contexte du stockage du CO_2 est permise dans le développement du modèle thermodynamique, comme nous allons le voir.

1.1 Description cinématique

L'objet de cette première partie est de décrire la déformation et le mouvement des milieux poreux en s'appuyant sur les outils de la Mécanique des Milieux Continus.

1.1.1 Description d'un milieu poreux saturé

À l'échelle macroscopique, un milieu poreux est constitué d'un squelette déformable et d'une ou plusieurs phases (fluide et/ou gaz) occupant l'espace interstitiel. Dans ce mémoire, nous ne nous intéresserons qu'au cas des milieux poreux saturés, c'est-à-dire celui où l'espace interstitiel est saturé par un même fluide (Fig. 1.1). À tout instant et en tout point de l'espace, une particule appartenant au squelette coïncide avec une particule appartenant au fluide. Ces deux particules sont animées de vitesses distinctes car le fluide occupant l'*espace poreux connecté* peut, *a priori*, se déplacer librement par rapport au squelette. Cette représentation met en évidence toute l'importance de la cinématique pour distinguer les deux particules de fluide et de solide. Cependant, il est tout à fait possible qu'une partie du fluide soit piégée au sein du squelette, dans l'*espace poreux occlus*. Le fluide est alors cinématiquement attaché au constituant solide qui l'emprisonne, et il est considéré comme faisant partie du squelette.

Sous l'action de forces extérieures, surfaciques, volumiques, et/ou de gradients de pression du fluide saturant, les milieux poreux se déforment. La déformation essentiellement observable est celle du milieu continu squelette. La description du mouvement et de la déformation de ce dernier étant strictement identique à celle d'un milieu continu classique (cf (Coussy, 2004)), seuls les principaux résultats de la Mécanique des Milieux Continus

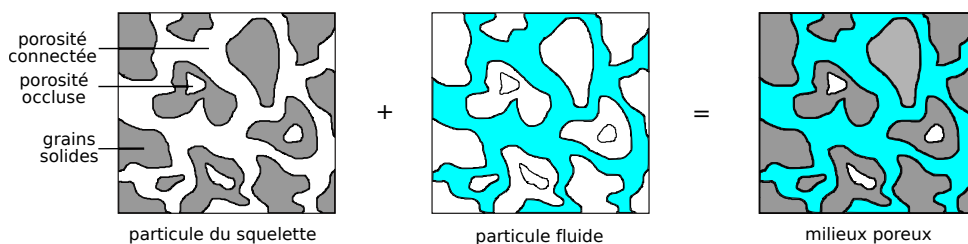


FIGURE 1.1 – Représentation du milieu poreux comme la superposition de deux milieux continus

(MMC) seront succinctement repris. Le lecteur souhaitant des développements plus précis sur la théorie de la MMC pourront se référer à l'ouvrage de (Royis, 2005).

1.1.2 Hypothèse de continuité et Volume Élémentaire Représentatif

Une description continue d'un milieu microscopiquement hétérogène suppose que l'on se place à une échelle macroscopique pour l'observation des phénomènes et la quantification des grandeurs physiques.

Soient l_h la longueur caractéristique des hétérogénéités d'un matériau poreux hétérogène, et $l_{d\Omega}$ la longueur caractéristique d'un volume élémentaire $d\Omega$.

L'étude macroscopique continue d'un matériau poreux hétérogène s'appuie sur la connaissance d'un ensemble de lois locales, définies pour un volume élémentaire $d\Omega$. De par les théories microscopiques et notamment les méthodes d'homogénéisation, il est possible de trouver un matériau équivalent homogène fictif dont les caractéristiques sont les moyennes de celles du matériau hétérogène réel (Dormieux et al., 2006). Partant de cette méthode, il apparaît que la relation¹ $l_h \ll l_{d\Omega}$ est nécessaire à l'écriture des lois locales et donc à l'analyse macroscopique d'un matériau microscopiquement hétérogène par une approche continue. Tout volume élémentaire vérifiant cette relation sera qualifié de Volume Élémentaire Représentatif (noté VER).

La taille du VER dépend de la taille des hétérogénéités et de l'échelle d'observation. Dans le cas d'un matériau à matrice cimentaire par exemple, la taille caractéristique des hétérogénéités est comprise entre 10^{-10} m et 10^{-3} m, c'est-à-dire entre l'échelle d'observation de la phase solide des C-S-H (un des principaux minéraux constituant la pâte de ciment) et celle du mortier et du béton (Fabbri, 2006).

La continuité des transformations affectant le squelette, d'une part, et le fluide, d'autre part, est supposée vérifiée. Les transformations liées à chaque VER du milieu poreux seront alors vues comme une succession d'états d'équilibre (postulat de l'état local), ce qui revient à considérer les réactions chimiques à l'échelle du VER comme instantanées.

1.1.3 Description lagrangienne du mouvement du squelette

Considérons un référentiel muni d'un repère orthonormé $(O, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$. Comme nous l'avons vu, la cinématique du squelette est identique à celle usuellement rencontrée dans le cas des milieux continus. La description du milieu dite *lagrangienne* consiste à "suivre" les particules du milieu continu dans leur mouvement et à se référer à leurs configuration initiale.

Dans sa configuration initiale à l'instant t_0 , choisie comme configuration de référence, le squelette occupe un domaine noté Ω_0 . Une particule située en un point géométrique P_0 est repérée par le vecteur position $\mathbf{X} = \overrightarrow{OP_0}$. À tout instant t , le squelette occupe un domaine Ω_t et la particule matérielle située en P_0 dans la configuration de référence se situe maintenant au point géométrique P_t et est repérée par le vecteur position $\mathbf{x} = \overrightarrow{OP_t}$. La

1. L'expression "bien plus petit" (\ll) n'implique pas nécessairement un facteur supérieur à 4 ou 5 entre la longueur caractéristique des hétérogénéités et celle du VER (cf (Pichler and Hellmich, 2011)).

transformation subie par le milieu continu squelette peut alors être définie par l'application \mathcal{F} telle que :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} : \Omega_0 \times \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \Omega_t \\ (\mathbf{X}, t) &\longmapsto \mathbf{x} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Soit \mathbf{u}^s le champ de déplacement du squelette. Il est défini selon :

$$\mathbf{u}^s(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} = \mathcal{F}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} \quad (1.2)$$

Le champ de vitesse du squelette \mathbf{v}^s est défini comme la dérivée particulaire (cf section (1.2.1)) du champ de déplacement en suivant le squelette :

$$\mathbf{v}^s(\mathbf{X}, t) = \frac{d^s \mathbf{u}^s(\mathbf{X}, t)}{dt} \quad (1.3)$$

On introduit également le tenseur gradient de la transformation linéaire tangente, noté \mathbf{F} et défini au point P_0 et à l'instant t par :

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{Grad} \mathcal{F}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{1} + \mathbf{Grad} \mathbf{u}^s(\mathbf{X}, t) \quad (1.4)$$

où $\mathbf{1}$ représente le tenseur unité et \mathbf{Grad} l'opérateur lagrangien permettant de calculer le gradient.

Afin de caractériser les variations d'angle et de longueur d'un milieu continu, le tenseur des déformations de Green-Lagrange Δ est introduit :

$$\Delta = \frac{1}{2}({}^t\mathbf{F} \cdot \mathbf{F} - \mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{Grad} \mathbf{u}^s + {}^t\mathbf{Grad} \mathbf{u}^s + {}^t\mathbf{Grad} \mathbf{u}^s \cdot \mathbf{Grad} \mathbf{u}^s) \quad (1.5)$$

Enfin, il est utile de rappeler les formules de transport usuelles. La transformée dans la configuration actuelle d'un vecteur $d\mathbf{X}$ défini dans la configuration de référence est donnée par :

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \quad (1.6)$$

celle d'un élément de surface orienté $d\mathbf{S}_0$ par :

$$d\mathbf{S}_t = J {}^t\mathbf{F}^{-1} d\mathbf{S}_0 \quad (1.7)$$

et celle d'un élément de volume $d\Omega_0$ par :

$$d\Omega_t = J d\Omega_0 \quad (1.8)$$

J représente le jacobien de la transformation et a pour expression :

$$J(\mathbf{X}, t) = \det(\mathbf{F}(\mathbf{X}, t)) \quad (1.9)$$

où \det représente le déterminant d'un tenseur.

1.1.4 Description eulérienne du mouvement du squelette

Le mode de description *eulérien* ne privilégie pas les particules, contrairement à la description lagrangienne, mais plutôt l'espace géométrique, au sein duquel on regarde défiler les particules. L'instant, bien que quelconque, est cette fois fixé. Le passage d'un mode de description à l'autre s'effectue simplement à l'aide de la transformation \mathcal{F} (cf Eq. (1.1)) relative à l'instant t ou de son inverse \mathcal{F}^{-1} (cf Eq. (1.10)). Il convient de noter que les qualificatifs *lagrangiens* et *eulériens* n'ont pas la même définition selon qu'ils s'appliquent à une grandeur mesurable ou à un champ. Une grandeur physique dite lagrangienne se définit par rapport à une configuration de référence, alors qu'une grandeur eulérienne ne dépend pas d'une configuration de référence. Enfin, un champ se résumant à une fonction mathématique est qualifié de lagrangien (respectivement eulérien) s'il est une fonction de \mathbf{X} (resp. \mathbf{x}).

La description eulérienne du mouvement du squelette consiste à définir en tout point géométrique repéré par le vecteur position \mathbf{x} de la configuration actuelle et à tout instant t la vitesse \mathbf{v}^s de la particule de squelette située en ce point. Cette description est indépendante de toute configuration de référence, donc l'ensemble des variables descriptives du squelette ne dépendent que de \mathbf{x} et t .

Introduisons la transformation inverse $\mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t)$ définie par :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1} : \Omega_t \times \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \Omega_0 \\ (\mathbf{x}, t) &\longmapsto \mathbf{X} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Notons la relation triviale suivante :

$$\mathcal{F}(\mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t), t) = \mathbf{x} \quad (1.11)$$

La transformation linéaire tangente associée à \mathcal{F}^{-1} , notée $\mathbf{F}^{-1}(\mathbf{x}, t)$, est définie par :

$$\mathbf{F}^{-1}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{grad} \mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t) \quad (1.12)$$

où \mathbf{grad} est l'opérateur eulérien du gradient.

De ces définitions, il en découle la relation suivante :

$$\mathbf{grad} \mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t) = (\mathbf{Grad} \mathcal{F}(\mathbf{X}, t))^{-1} \quad (1.13)$$

Le gradient eulérien des vitesses du squelette \mathbf{v}^s est relié à la description lagrangienne par l'égalité suivante :

$$\mathbf{grad} \mathbf{v}^s(\mathbf{x}, t) = \dot{\mathbf{F}}(\mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t), t) \cdot \mathbf{F}^{-1}(\mathcal{F}^{-1}(\mathbf{x}, t), t) \quad (1.14)$$

pour laquelle on a :

$$\dot{\mathbf{F}}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t}(\mathbf{X}, t) \quad (1.15)$$

1.1.5 Porosité, densité massique et molaire

Au cours de la transformation du squelette, le volume de l'espace poreux connecté subit des variations, comme nous pourrons le voir dans la suite. Il est alors utile de caractériser le volume effectivement occupé par le fluide. Pour ce faire, introduisons la porosité eulérienne, notée \mathbf{n} , définie comme étant le rapport du volume poreux connecté $d\Omega_t^p$ au volume total $d\Omega_t$ d'une particule élémentaire à l'instant t :

$$\mathbf{n} = \frac{d\Omega_t^p}{d\Omega_t} \quad (1.16)$$

Cependant, l'écriture de la porosité par rapport à la configuration de référence est souvent plus adaptée pour décrire l'espace poreux. Cette porosité, notée ϕ , est définie par :

$$d\Omega_t^p = \phi d\Omega_0 \quad (1.17)$$

$$\mathbf{n} d\Omega_t = \phi d\Omega_0 \quad (1.18)$$

À l'aide du jacobien J défini à l'Éq. (1.9), on peut relier les porosités lagrangienne et eulérienne par l'expression :

$$\phi = J\mathbf{n} \quad (1.19)$$

Un milieu poreux peut être vu comme un partitionnement solide/fluide. Cette représentation implique la différenciation entre les masses volumiques apparente et intrinsèque, comme on peut le voir sur la figure (1.2). La masse volumique intrinsèque du squelette ρ_s représente la masse de solide contenue dans un volume $d\Omega_t$ rapportée au volume effectivement occupé par le solide. En revanche, la masse volumique apparente du squelette, notée ρ^s , correspond à la masse de solide contenue dans un volume $d\Omega_t$ rapporté à $d\Omega_t$. De par les définitions précédentes de la porosité et des masses volumiques apparente et intrinsèque du squelette, ρ^s et ρ_s sont liées par la relation suivante :

$$\rho^s = (1 - \mathbf{n})\rho_s \quad (1.20a)$$

Il en est de même pour les masses volumiques apparente ρ^f et intrinsèque ρ_f du fluide :

$$\rho^f = \mathbf{n}\rho_f \quad (1.20b)$$

La masse volumique actuelle du volume élémentaire $d\Omega_t$, incluant à la fois le squelette et le fluide, est alors :

$$\rho = (1 - \mathbf{n})\rho_s + \mathbf{n}\rho_f \quad (1.21)$$

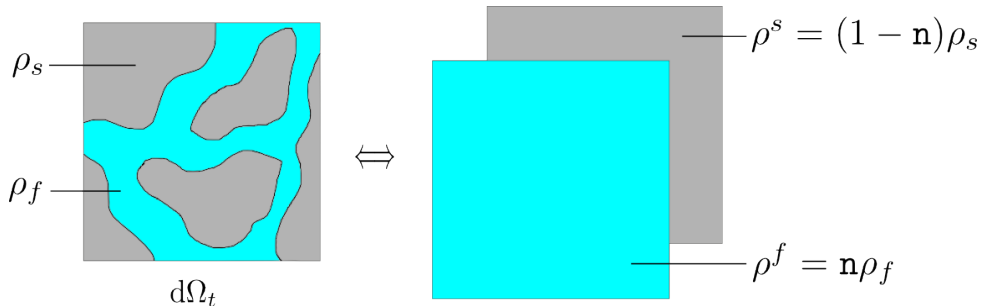


FIGURE 1.2 – Masses volumiques intrinsèques et apparentes d'un milieu poreux saturé

Enfin, on peut relier le contenu actuel eulérien de masse fluide $\mathbf{n}\rho_f$ au contenu en masse fluide par unité de volume initial $d\Omega_0$, grandeur lagrangienne notée m_f , selon l'égalité :

$$\mathbf{n}\rho_f d\Omega_t = m_f d\Omega_0 \quad (1.22)$$

ou encore, de par les équations (1.18) et (1.19), on a :

$$m_f = \rho_f \phi \quad (1.23)$$

Il convient d'introduire ici l'expression des densités molaires intrinsèque et apparente d'une espèce chimique constituant la matière solide et fluide afin de prévoir la contribution des réactions chimiques dans le comportement chimio-poromécanique du milieu poreux. Définissons alors η_k la quantité de matière de l'espèce k présente dans le volume $d\Omega_t$ rapportée au volume effectivement occupé. Notons \mathcal{M}_k la masse molaire de l'espèce k . On relie alors la masse volumique intrinsèque du solide et du fluide à la densité molaire intrinsèque des espèces k par :

$$\rho_\alpha = \sum_{k_\alpha} \mathcal{M}_{k_\alpha} \eta_{k_\alpha} \quad , \quad \alpha = s, f \quad (1.24)$$

où, dans le cas du squelette, la somme se fait sur l'ensemble des espèces le constituant, notées k_s , et, pour le fluide, la somme se fait sur les espèces présentes dans le fluide, y compris les espèces dissoutes, notées k_f . Par exemple, dans le cas de l'étude d'une pâte de ciment soumise à une injection de CO_2 , les principales espèces chimiques constituant le squelette sont des hydrates de chaux (en notation de cimentier, CH ou C-S-H principalement pour un ciment Portland), et le fluide est composé d'un solvant, l'eau, et d'espèces dissoutes telles que les ions calcium.

Cette densité molaire, η_k , est intrinsèque à la phase considérée (c'est-à-dire au squelette ou au fluide saturant). Définissons alors la densité molaire apparente eulérienne, notée η^k , telle qu'elle égale à la quantité de matière de l'espèce k contenue dans le volume $d\Omega_t$ de milieu poreux rapportée au volume $d\Omega_t$. On a ainsi le même type de relations entre densités molaires intrinsèques et apparentes que pour les masses volumiques (cf Eq. (1.20)), à savoir, pour une espèce constituant la matrice solide et une autre le fluide :

$$\eta^{k_s} = (1 - \mathbf{n})\eta_{k_s} \quad (1.25a)$$

$$\eta^{k_f} = \mathbf{n} \eta_{k_f} \quad (1.25b)$$

La masse volumique apparente du solide (respectivement du fluide) peut alors être reliée à la densité molaire apparente du solide (resp. du fluide) par la relation suivante :

$$\rho^\alpha = \sum_{k_\alpha} \mathcal{M}_{k_\alpha} \eta^{k_\alpha} \quad (1.26)$$

Dans toute la suite, par souci de simplification, on utilisera autant que possible le recours aux masses volumiques ρ^α , tout en gardant à l'esprit qu'elles sont directement reliées aux densités molaires et masses molaires pour la prise en compte des phénomènes

chimiques dans l'approche thermodynamique dans les équations de comportement chimio-poromécanique.

Enfin, on introduit n^k , l'équivalent lagrangien de η^k . La quantité $n^k d\Omega_0$ correspond alors à la quantité de matière de l'espèce k contenue dans l'élément de volume $d\Omega_t$. On a alors les relations suivantes :

$$\eta^k d\Omega_t = n^k d\Omega_0 \quad (1.27)$$

$$n^k = J\eta^k \quad (1.28)$$

1.1.6 Description du mouvement du fluide

La description cinématique du fluide saturant l'espace poreux peut être réalisée sous deux angles. Classiquement, le mouvement du fluide est retranscrit via une description eulérienne qui consiste à définir un champ de vitesse $\mathbf{v}^f(\mathbf{x}, t)$ pour tout instant t . Cependant, l'intérêt particulier porté au squelette et à sa description tend à privilégier la description de la cinématique du fluide *relativement à celle du squelette*. On définit alors la vitesse relative, $\mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t)$, de la particule de fluide située au point géométrique P_t comme la différence entre les vitesses eulériennes absolues des particules de fluide et de squelette situées toutes deux à l'instant t au point géométrique P_t :

$$\mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}^f(\mathbf{x}, t) - \mathbf{v}^s(\mathbf{x}, t) \quad (1.29)$$

Ces particules ne coïncident pas, *a priori*, dans la configuration de référence ou aux instants précédant et suivant l'instant t .

On introduit un vecteur eulérien courant relatif de masse de fluide, noté \mathbf{w}^f , de la façon suivante :

$$\mathbf{w}^f(\mathbf{x}, t) = \left(\sum_{k_f} \mathcal{M}_{k_f} \eta^{k_f} \right) \mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t) = \rho^f \mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t) \quad (1.30)$$

La quantité $\mathbf{w}^f \cdot d\mathbf{S}_t dt$ correspond à la masse de fluide qui traverse, pendant l'intervalle de temps dt un élément de surface orienté $d\mathbf{S}_t$ que l'on suit dans le mouvement du squelette. Cette écriture suppose qu'une composante du fluide (le solvant par exemple) est dominante du point de vue de la vitesse du fluide.

L'homologue lagrangien \mathbf{M}^f du vecteur \mathbf{w}^f est alors défini tel que :

$$\mathbf{M}^f(\mathbf{X}, t) = J(\mathbf{X}, t) [\mathbf{F}(\mathbf{X}, t)]^{-1} \mathbf{w}^f(\mathcal{F}(\mathbf{X}, t), t) \quad (1.31)$$

Il en découle les relations suivantes :

$$\mathbf{M}^f(\mathbf{X}, t) d\mathbf{S}_0 = \mathbf{w}^f(\mathcal{F}(\mathbf{X}, t), t) d\mathbf{S}_t \quad (1.32)$$

$$\text{div} \mathbf{w}^f d\Omega_t = \text{Div} \mathbf{M}^f d\Omega_0 \quad (1.33)$$

où div et Div sont les opérateurs respectivement eulérien et lagrangien de divergence.

Enfin, on introduit le transport molaire eulérien d'une espèce k_f en phase fluide, \mathbf{w}^{k_f} , relativement au squelette :

$$\mathbf{w}^{k_f}(\mathbf{x}, t) = \eta^{k_f} \mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t) \quad (1.34)$$

et \mathbf{N}^{k_f} son équivalent lagrangien tel que :

$$\operatorname{div} \mathbf{w}^{k_f} d\Omega_t = \operatorname{Div} \mathbf{N}^{k_f} d\Omega_0 \quad (1.35)$$

1.2 Lois de conservation

Dans cette partie, il s'agit de traduire la loi fondamentale de la Mécanique relative à la conservation de la quantité de mouvement pour un milieu poreux saturé, considéré comme la superposition dans l'espace et dans le temps de deux milieux continus en interaction poromécanique et chimique. On s'intéresse également aux équations de conservation de la masse de chacune des particules constituant le milieu poreux. Pour établir ces équations, il est choisi de rappeler au préalable les formules mathématiques nécessaires (dérivées particulières et matérielles). Le lecteur pourra se reporter pour de plus amples détails aux ouvrages de (Royis, 2005) pour le cas général des milieux continus ou de (Coussy, 2004) pour le cas plus particulier des milieux poreux.

1.2.1 Dérivées particulières et matérielles

L'écriture des lois de conservation fait appel aux notions de dérivée particulière et dérivée matérielle. La dérivée particulière correspond à la dérivée par rapport au temps d'une grandeur donnée en suivant une particule (de solide ou de fluide) dans son mouvement. Dans le cas où la variation d'une grandeur donnée est étudiée sur le milieu poreux dans son ensemble, le taux de variation de cette grandeur attachée à toute la matière contenue dans un volume Ω_t correspondra à sa dérivée matérielle, et sera notée $\frac{D}{Dt}$.

La description du milieu poreux telle que la coexistence, en tout point de l'espace et à tout instant t , d'une particule solide et d'une particule fluide, nous mène à la définition de deux dérivées particulières : l'une en suivant une particule de squelette, notée $\frac{d^s}{dt}$, et l'autre en suivant une particule de fluide, notée $\frac{d^f}{dt}$. Les deux particules solide et fluide sont respectivement animées des vitesses $\mathbf{v}^s(\mathbf{x}, t)$ et $\mathbf{v}^f(\mathbf{x}, t)$ définies en tout point géométrique de la configuration actuelle (repéré par le vecteur position \mathbf{x}) et à tout instant t .

Dérivées particulières d'une grandeur scalaire

Considérons un champ lagrangien $B(\mathbf{X}, t)$ représentant une grandeur scalaire donnée. La dérivée particulière en suivant le squelette est immédiate et donnée par sa dérivée partielle par rapport au temps :

$$\frac{d^s}{dt} B(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial B}{\partial t}(\mathbf{X}, t) \quad (1.36)$$

Adoptons à présent un point de vue eulérien. Si l'on considère un champ eulérien

$b(\mathbf{x}, t)$, sa dérivée particulière en suivant le squelette est :

$$\frac{d^s}{dt}b(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial b}{\partial t}(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial b}{\partial x_i}(\mathbf{x}, t) \frac{\partial x_i}{\partial t} \quad (1.37a)$$

$$\frac{d^s}{dt}b(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial b}{\partial t}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{grad} \, b(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}^s(\mathbf{x}, t) \quad (1.37b)$$

De façon similaire, la dérivée particulière en suivant le fluide d'un champ eulérien $b(\mathbf{x}, t)$ est donnée par :

$$\frac{d^f}{dt}b(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial b}{\partial t}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{grad} \, b(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}^f(\mathbf{x}, t) \quad (1.38)$$

Ces deux dérivées particulières peuvent être reliées entre elles à l'aide de la vitesse relative de la particule de fluide par rapport au squelette, $\mathbf{v}^{r,f}$, telle que vue à l'équation (1.29). Il vient alors :

$$\frac{d^f}{dt}b(\mathbf{x}, t) = \frac{d^s}{dt}b(\mathbf{x}, t) + \mathbf{grad} \, b(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}^{r,f}(\mathbf{x}, t) \quad (1.39)$$

Remarques :

1. La dérivée particulière d'une grandeur scalaire lagrangienne attachée au squelette s'identifie à sa dérivée partielle par rapport au temps. Ceci résulte du fait que les coordonnées lagrangiennes, \mathbf{X} , pour une particule donnée, ne dépendent pas du temps, illustrant ainsi la caractéristique d'une description lagrangienne du mouvement qui consiste à suivre les particules dans leur évolution.
2. La dérivée particulière d'une grandeur scalaire eulérienne se compose, quant à elle, de deux termes. L'un provient des variations de cette grandeur en fonction du temps au point géométrique P_t , et le second correspond au terme convectif et résulte du fait que les coordonnées eulériennes, \mathbf{x} , pour une particule donnée, sont fonction du temps.
3. Pour plus de clarté, nous n'écrirons désormais plus les paramètres de dépendance des variables déjà introduites.

Dérivées particulières d'une intégrale de volume

Soient un domaine Ω_t et une grandeur physique représentée par une densité volumique $b(\mathbf{x}, t)$. La quantité \mathcal{B} de cette grandeur contenue dans Ω_t est donnée par :

$$\mathcal{B} = \int_{\Omega_t} b \, d\Omega \quad (1.40)$$

La dérivée particulière de la quantité \mathcal{B} en suivant le mouvement du milieu α ($\alpha = s, f$) est donnée par :

$$\frac{d^\alpha \mathcal{B}}{dt} = \int_{\Omega_t} \frac{\partial b}{\partial t} d\Omega + \int_{\partial \Omega_t} b \, \mathbf{v}^\alpha \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (1.41)$$

D'après le théorème de la divergence, on peut écrire :

$$\int_{\partial \Omega_t} b \, \mathbf{v}^\alpha \cdot \mathbf{n} \, dS = \int_{\Omega_t} \mathbf{div}(b \, \mathbf{v}^\alpha) \, d\Omega \quad (1.42)$$

L'équation (1.41) devient, en utilisant le théorème de la divergence :

$$\frac{d^\alpha \mathcal{B}}{dt} = \int_{\Omega_t} \left[\frac{\partial b}{\partial t} + \operatorname{div}(b \mathbf{v}^\alpha) \right] d\Omega \quad (1.43)$$

D'après les équations (1.37b) et (1.38), l'équation (1.43) peut se récrire sous la forme :

$$\frac{d^\alpha \mathcal{B}}{dt} = \int_{\Omega_t} \left[\frac{d^\alpha b}{dt} + b \operatorname{div}(\mathbf{v}^\alpha) \right] d\Omega \quad (1.44)$$

Dérivée matérielle d'une intégrale de volume

Pour traduire en équations les lois de conservation de la mécanique, il est nécessaire de savoir calculer la variation dans le temps infinitésimal dt d'une grandeur physique attachée à toute la matière contenue à l'instant t dans un volume Ω_t , tant celle constitutive du squelette que celle du fluide. La dérivée matérielle de l'intégrale \mathcal{B} (Éq. (1.40)) n'a de sens que si la quantité physique b considérée dans \mathcal{B} correspond à une densité volumique d'une quantité attachée à toute la matière, et est donc une grandeur extensive.

De par sa nature extensive, la valeur de b s'obtient par addition des valeurs que prendrait la quantité physique b pour les deux particules de fluide et de squelette considérées séparément dans Ω_t . On peut ainsi écrire :

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}^s + \mathcal{B}^f \quad (1.45)$$

avec \mathcal{B}^α , pour $\alpha \in \{s, f\}$, tel que :

$$\mathcal{B}^\alpha = \int_{\Omega_t} b^\alpha d\Omega \quad (1.46)$$

ou encore :

$$b d\Omega = b^s d\Omega + b^f d\Omega \quad (1.47)$$

La dérivée matérielle de \mathcal{B} vaut alors la somme des dérivées particulières des quantités \mathcal{B}^s et \mathcal{B}^f (cf Eq. (1.43) et (1.44)) en suivant la particule du milieu associé :

$$\frac{D\mathcal{B}}{Dt} = \frac{d^s \mathcal{B}^s}{dt} + \frac{d^f \mathcal{B}^f}{dt} \quad (1.48)$$

À partir des équations (1.44) et (1.47), l'équation (1.48) peut s'exprimer par la relation :

$$\frac{D\mathcal{B}}{Dt} = \int_{\Omega_t} \frac{\partial b}{\partial t} + \operatorname{div}(b \mathbf{v}^s) + \operatorname{div}(b_m^f \mathbf{w}^f) d\Omega \quad (1.49)$$

où b_m^f est la densité par unité de masse fluide de la quantité b^f : $b^f \mathbf{v}^{r,f} \cdot \mathbf{n} dS = b_m^f \mathbf{w}^f \cdot \mathbf{n} dS$.

La notion de dérivée matérielle d'une intégrale de volume d'une variable extensive ainsi définie est spécifique aux milieux poreux et s'avèrera capitale dans la formulation des grandes lois de la physique relatives à la conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, ou encore de l'entropie.

1.2.2 Conservation de la masse

Expression eulérienne de la conservation de la masse de squelette

Soit une particule de squelette contenue dans le volume Ω_t à l'instant t . La conservation de la masse de cette particule s'écrit simplement :

$$\frac{d^s}{dt} \int_{\Omega_t} \rho^s d\Omega = 0 \quad (1.50)$$

Les expressions de la dérivée particulaire (1.43) ou (1.44) permettent d'exprimer l'équation (1.50) sous forme locale suivante :

$$\frac{d^s}{dt}(\rho^s) + \rho^s \operatorname{div} \mathbf{v}^s = 0 \quad (1.51a)$$

ou encore

$$\frac{\partial \rho^s}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^s \mathbf{v}^s) = 0 \quad (1.51b)$$

Expression eulérienne de la conservation de la masse du fluide

L'expression eulérienne de la conservation de la masse d'une particule de fluide contenue dans Ω_t à l'instant t est obtenue de façon analogue à celle de la masse d'une particule de squelette. Ainsi, la conservation de la masse de fluide peut s'écrire telle que :

$$\frac{d^f}{dt}(\rho^f) + \rho^f \operatorname{div} \mathbf{v}^f = 0 \quad (1.52a)$$

ou encore

$$\frac{\partial \rho^f}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^f \mathbf{v}^f) = 0 \quad (1.52b)$$

Expression eulérienne de la conservation de la quantité de matière d'une espèce solide ou fluide

Dans le cadre du suivi molaire d'une espèce chimique, il peut être intéressant d'exprimer la loi de conservation de la quantité de matière de cette espèce. Dans un premier temps, on s'intéresse au cas d'un système dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu. La conservation de la quantité de matière d'une espèce attachée au squelette peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{d^s}{dt} \int_{\Omega_t} \eta^{k_s} d\Omega = 0 \quad (1.53)$$

et dans le cas d'une espèce attachée au fluide :

$$\frac{d^f}{dt} \int_{\Omega_t} \eta^{k_f} d\Omega = 0 \quad (1.54)$$

Nous rappelons que les quantités $\eta^{k_s} d\Omega_t$ et $\eta^{k_f} d\Omega_t$ représentent les quantités de matière des espèces constituant respectivement le squelette et le fluide à l'instant t dans le volume du milieu poreux $d\Omega_t$. Les expressions de la dérivée particulaire (1.43) ou (1.44) permettent d'exprimer les équations (1.53) et (1.54) sous forme locale selon :

$$\frac{d^s}{dt}(\eta^{k_s}) + \eta^{k_s} \operatorname{div} \mathbf{v}^s = 0 \quad (1.55a)$$

$$\frac{\partial \eta^{k_s}}{\partial t} + \operatorname{div}(\eta^{k_s} \mathbf{v}^s) = 0 \quad (1.55b)$$

et pour le fluide :

$$\frac{d^f}{dt}(\eta^{k_f}) + \eta^{k_f} \operatorname{div} \mathbf{v}^f = 0 \quad (1.56a)$$

$$\frac{\partial \eta^{k_f}}{\partial t} + \operatorname{div}(\eta^{k_f} \mathbf{v}^f) = 0 \quad (1.56b)$$

L'équation (1.56a) peut se récrire relativement au squelette à l'aide des équations (1.29), (1.34) et (1.39) sous la forme :

$$\frac{d^s}{dt}(\eta^{k_f}) + \operatorname{div}(\mathbf{w}^{k_f}) + \eta^{k_f} \operatorname{div}(\mathbf{v}^s) = 0 \quad (1.57)$$

Expression lagrangienne de la conservation de la quantité de matière d'une espèce solide ou fluide

L'expression lagrangienne de la conservation de la quantité de matière des espèces chimiques constituant le squelette s'écrit telle que :

$$\frac{d^s n^{k_s}}{dt} = 0 \quad (1.58)$$

On rappelle que n^{k_s} est la densité molaire apparente lagrangienne de l'espèce solide n^{k_s} définie à l'équation (1.27).

Intéressons nous alors à l'écriture de la loi de conservation de la quantité des espèces présentes dans le fluide en variables lagrangiennes. À partir des équations (1.27) et (1.35), l'équation (1.57) s'exprime, en variables lagrangiennes, comme suit :

$$\frac{d^s n^{k_f}}{dt} + \operatorname{Div} \mathbf{N}^{k_f} = 0 \quad (1.59)$$

Dans le cas où le milieu poreux étudié est le siège de réactions chimiques entre les espèces le constituant, l'équation de la conservation de la matière doit tenir compte de la transformation des entités chimiques pouvant disparaître lorsqu'elles sont les réactifs d'une réaction ou se former lorsqu'elles sont les produits de réaction. Notons alors \dot{n}^k la variation molaire de l'espèce k due uniquement aux réactions chimiques et non aux échanges de molécules entre les volumes élémentaires par transport fluide. Les équations lagrangiennes de conservation des quantités de matière des espèces composant le squelette et le fluide deviennent alors :

$$\frac{d^s n^{k_s}}{dt} = \dot{n}^{k_s} \quad (1.60a)$$

$$\frac{d^s n^{k_f}}{dt} = -\operatorname{Div} \mathbf{N}^{k_f} + \dot{n}^{k_f} \quad (1.60b)$$

1.2.3 Conservation de la quantité de mouvement et tenseur des contraintes

Introduisons tout d'abord l'accélération, γ^α , d'une particule de la phase $\alpha = \{s, f\}$:

$$\gamma^\alpha = \frac{d^\alpha \mathbf{v}^\alpha}{dt} \quad (1.61)$$

Soit Ω'_t un sous-domaine de Ω_t . Le torseur des actions mécaniques extérieures, noté $\mathcal{T}^e(\Omega'_t)$, s'exerçant sur Ω'_t , réduit au point O du repère orthonormé considéré, est donné par :

$$\mathbf{F} = \int_{\Omega'_t} (\rho^s \mathbf{f}^s + \rho^f \mathbf{f}^f) d\Omega + \int_{\partial\Omega'_t} \mathbf{T} dS \quad (1.62a)$$

$$\mathbf{M}_O = \int_{\Omega'_t} \overrightarrow{OM} \wedge (\rho^s \mathbf{f}^s + \rho^f \mathbf{f}^f) d\Omega + \int_{\partial\Omega'_t} \overrightarrow{OM} \wedge \mathbf{T} dS \quad (1.62b)$$

avec \mathbf{f}^α , la densité massique des efforts à distance s'exerçant sur la phase $\alpha = \{s, f\}$ et \mathbf{T} , la densité surfacique des efforts s'exerçant sur la frontière $\partial\Omega'_t$ du milieu. \mathbf{F} représente la résultante des efforts extérieurs s'exerçant sur le milieu poreux, et \mathbf{M}_O le moment résultant au point O des efforts extérieurs exercés sur le milieu. Les masses volumiques ρ^α peuvent s'exprimer en fonction des densités molaires relatives à chaque espèce considérée à l'aide de l'équation (1.26).

Les composantes de la dérivée matérielle du torseur cinétique² du milieu poreux, noté $\mathcal{T}^c(\Omega'_t)$, s'exprime, compte-tenu de la relation (1.48) et de la définition des accélérations particulières de chaque milieu (1.61), selon les équations :

$$\frac{D}{Dt} \int_{\Omega'_t} (\rho^s \mathbf{v}^s + \rho^f \mathbf{v}^f) d\Omega = \int_{\Omega'_t} (\rho^s \gamma^s + \rho^f \gamma^f) d\Omega \quad (1.63a)$$

$$\frac{D}{Dt} \int_{\Omega'_t} \overrightarrow{OM} \wedge (\rho^s \mathbf{v}^s + \rho^f \mathbf{v}^f) d\Omega = \int_{\Omega'_t} \overrightarrow{OM} \wedge (\rho^s \gamma^s + \rho^f \gamma^f) d\Omega \quad (1.63b)$$

La conservation de la quantité de mouvement du milieu poreux se traduit par l'égalité du torseur des efforts extérieurs (Éq. (1.62)) avec la dérivée matérielle du torseur cinétique. En ne tenant compte que de l'égalité de la résultante des torseurs extérieur et dynamique, on obtient, après réarrangement :

$$\int_{\partial\Omega'_t} \mathbf{T} dS = \int_{\Omega'_t} (\rho^s (\gamma^s - \mathbf{f}^s) + \rho^f (\gamma^f - \mathbf{f}^f)) d\Omega \quad (1.64)$$

Il est alors possible de démontrer via le « lemme du tétraèdre » (cf (Coussy, 2004)) l'existence d'un tenseur du second ordre $\boldsymbol{\sigma}$, appelé tenseur des contraintes de Cauchy, vérifiant la propriété :

$$\mathbf{T}(\mathbf{x}, t, \mathbf{n}) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \quad (1.65)$$

où \mathbf{n} est la normale sortante de l'élément de surface considéré.

2. Le torseur cinétique est aussi appelé torseur des quantités de mouvement. La dérivée matérielle de ces torseurs est appelée torseur dynamique.

En utilisant la relation (1.65), le théorème de la divergence (Éq. (1.42)), et en remarquant que l'équation (1.64) est valable sur tout sous-domaine Ω'_t de Ω_t , il est possible d'exprimer localement la conservation de la quantité de mouvement à partir de (1.64). On obtient la relation suivante (équation indéfinie du mouvement) :

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho^s(\mathbf{F}^s - \boldsymbol{\gamma}^s) + \rho^f(\mathbf{F}^f - \boldsymbol{\gamma}^f) = \mathbf{0} \quad (1.66)$$

La formulation lagrangienne de cette expression s'écrit :

$$\operatorname{Div}(\mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\Pi}) + m_s(\mathbf{F}^s - \boldsymbol{\gamma}^s) + m_f(\mathbf{F}^f - \boldsymbol{\gamma}^f) = 0 \quad (1.67)$$

avec $m_s = Jn\rho_s$ et $m_f = J\rho^f = Jn\rho_f = \rho_f\phi$ (Éq. (1.23)), les masses de squelette et de fluide contenues dans Ω_t par unité de volume poreux Ω_0 , et $\boldsymbol{\Pi}$ le tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff.

La relation (1.64) du système précédemment évoqué permet de démontrer la symétrie du tenseur $\boldsymbol{\sigma}$ par projection sur un vecteur unitaire quelconque mais fixé. Cette démonstration ne sera pas reprise ici, mais le lecteur pourra par exemple se reporter à l'ouvrage de (Royis, 2005).

1.2.4 Hypothèse des petites transformations

L'hypothèse des petites perturbations pour le squelette, valable dans de nombreux problèmes et qui permet une approximation de premier ordre, se décline sous trois conditions :

- petites transformations du squelette : $\|\operatorname{grad} \mathbf{u}^s\| \ll 1$;
- petits déplacements du squelette : $\left\|\frac{\mathbf{u}^s}{L}\right\| \ll 1$, L étant une longueur caractéristique de la géométrie du milieu poreux ;
- petites variations de porosité : $|\phi - \phi_0| \ll 1$, ϕ_0 étant la porosité dans la configuration de référence.

Sous cette hypothèse, les configurations de référence et actuelle peuvent être confondues, de même que les grandeurs lagrangiennes et leurs homologues eulériennes. Ainsi, les approximations suivantes peuvent être considérées : $\mathbf{w}^f \approx \mathbf{M}^f$, $\boldsymbol{\sigma} \approx \boldsymbol{\Pi}$, $\boldsymbol{\varepsilon} \approx \boldsymbol{\Delta}$, De plus, les dérivées particulières par rapport au squelette s'identifient aux dérivées partielles par rapport au temps.

Cette hypothèse sera retenue dans la suite du mémoire. Les lecteurs souhaitant plus de détails sur la thermodynamique des milieux poreux hors du cadre de l'hypothèse des petites transformations, peuvent se référer à (Pereira, 2005).

1.3 Thermodynamique des milieux continus ouverts

La thermodynamique est fondée sur une analyse énergétique d'un système lors de son évolution afin de caractériser celle-ci. La thermostatique s'intéresse à l'évolution lente et réversible de systèmes homogènes entre différents états d'équilibre. D'après le principe de l'état local, l'état actuel d'un système matériel en un point et à un instant donnés

est entièrement défini par les valeurs des variables d'état locales à cet instant. À l'exclusion des phénomènes ultra-rapides, toute évolution peut alors être considérée comme une succession d'états d'équilibre. D'après ce principe, la thermodynamique se place dans la continuité de la thermostatique étendue à tout système, discret ou continu, que l'évolution soit réversible ou non et quelle que soit l'échelle temporelle. La méthode de l'état local identifie une variable par phénomène à analyser (Lemaitre, 1992). Dans le cas de la poromécanique appliquée à un milieu poreux siège de réactions chimiques, les variables d'état observables peuvent être la température, les déformations, la porosité ou encore la masse fluide.

Le *premier* et le *second principe de la thermodynamique*, exprimant la conservation de l'énergie du système et énonçant que la production interne spontanée d'entropie doit être positive ou nulle, sont les deux lois fondamentales de la thermodynamique.

Dans cette section, nous commencerons par rappeler les lois fondamentales de la thermostatique relative à un fluide homogène avant de développer le cadre thermodynamique des milieux poreux *continus ouverts*. La description continue de la matière sera effective à condition d'adapter l'échelle à laquelle on considère le milieu poreux comme continu pour les applications théoriques développées. D'autre part, du fait des mouvements différentiels qu'ont les fluides saturants par rapport au squelette, le contenu en masse fluide d'un espace poreux relatif à une même partie de squelette, que l'on suit dans son mouvement, ne sera pas le même avant et après déformation. De ce fait, il est légitime de conférer aux milieux poreux le caractère *ouvert*.

1.3.1 Thermostatique de fluides homogènes

Conservation de l'énergie et équilibre entropique

Appliquons dans un premier temps les deux principes de la thermodynamique au fluide homogène (Coussy, 2004) dans le cadre de la thermostatique.

Premier principe

La première loi suppose la conservation de l'énergie interne du fluide. Pendant une évolution infiniment lente d'un état d'équilibre à un autre, la variation d'énergie interne du fluide est la somme du travail mécanique fourni par les forces extérieures et de la quantité de chaleur reçue par le système. Autrement dit :

$$de_m^f = -p_f d\left(\frac{1}{\rho_f}\right) + \delta Q \quad (1.68)$$

e_m^f représente l'énergie interne spécifique du fluide par unité de masse, $-p_f d(1/\rho_f)$ est le travail mécanique infinitésimal exercé sur le fluide par la pression p_f , et δQ est l'apport infinitésimal de chaleur du volume spécifique de fluide ($1/\rho_f$). Pour éviter toute confusion, nous rappelons que ρ_f est la masse volumique intrinsèque du fluide.

Lorsque le fluide est le siège de réactions chimiques entre deux états d'équilibre homogènes infiniment proches, cette première loi doit tenir compte de l'apport énergétique

associé au changement de la composition molaire du fluide. Ainsi, le premier principe de la thermostatique pour un tel fluide s'exprime sous la forme :

$$de_m^f = -p_f d\left(\frac{1}{\rho_f}\right) + \delta Q + \sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f} \quad (1.69)$$

Dans l'équation (1.69), μ_{k_f} est appelé potentiel chimique molaire (exprimé en J.mol⁻¹) de l'espèce k_f , et $\sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f}$ représente l'apport d'énergie libre associé au changement de composition chimique du fluide.

Second principe

L'entropie est la variable d'état au centre de la thermodynamique. Elle représente le désordre au sein d'un système. Lors d'une transformation réversible, comme c'est le cas en thermostatique, la variation d'entropie ne peut être due qu'aux échanges avec l'extérieur. L'entropie est alors définie, pour une évolution infiniment lente d'un système entre deux états d'équilibre homogènes, comme l'apport de chaleur élémentaire extérieur δQ divisé par la température absolue T . La seconde loi de la thermostatique s'exprime alors sous la forme :

$$ds_m^f = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.70)$$

où s_m^f , variable extensive, est l'entropie spécifique du fluide, et T la température absolue (en K) du système.

Équations d'état

La combinaison des équations (1.69) et (1.70) mène à :

$$de_m^f = -p_f d\left(\frac{1}{\rho_f}\right) + T ds_m^f + \sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f} \quad (1.71)$$

Les grandeurs $(1/\rho_f)$, s_m^f et n^{k_f} constituent un ensemble de variables d'état du système et peuvent entièrement le définir grâce aux équations d'état suivantes :

$$p_f = -\frac{\partial e_m^f}{\partial (1/\rho_f)} \quad ; \quad T = \frac{\partial e_m^f}{\partial s_m^f} \quad ; \quad \mu_{k_f} = \frac{\partial e_m^f}{\partial n^{k_f}} \quad (1.72)$$

L'énergie interne spécifique, e_m^f , joue le rôle de potentiel liant les variables d'état thermodynamiques $(1/\rho_f, s_m^f, n^{k_f})$ à leurs conjugués $(-p_f, T, \mu_{k_f})$.

En posant $h_m^f = e_m^f + p_f(1/\rho_f)$ l'enthalpie spécifique du fluide, l'équation (1.71) devient :

$$dh_m^f = \left(\frac{1}{\rho_f}\right) dp_f + T ds_m^f + \sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f} \quad (1.73)$$

On peut également exprimer l'énergie libre spécifique d'Helmholtz telle que $\psi_m^f = e_m^f - T s_m^f$ et obtenir l'équation suivante :

$$d\psi_m^f = -p_f d\left(\frac{1}{\rho_f}\right) - s_m^f dT + \sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f} \quad (1.74)$$

Enfin, on définit l'enthalpie libre spécifique du fluide, notée g_m^f , par :

$$g_m^f = \psi_m^f + p_f \left(\frac{1}{\rho_f} \right) \quad (1.75a)$$

$$g_m^f = h_m^f - T s_m^f \quad (1.75b)$$

Son expression sous forme de potentiel est la suivante :

$$dg_m^f = \left(\frac{1}{\rho_f} \right) dp_f - s_m^f dT + \sum_{k_f} \mu_{k_f} dn^{k_f} \quad (1.76)$$

L'équation d'équilibre énergétique (1.76) est valable pour toute transformation réversible. C'est pourquoi dg_m^f est écrite sous forme de différentielle exacte et que g_m^f dépend uniquement des variables d'état intensives p_f et T ainsi que des variables extensives n^{k_f} . Ainsi :

$$g_m^f = g_m^f(p_f, T, n^{k_1}, n^{k_2}, \dots) \quad (1.77)$$

L'enthalpie libre spécifique, g_m^f , est aussi appelée potentiel de Gibbs et sera très utile dans la suite. Soit δn^{k_f} la quantité de l'espèce k_f entrant dans un volume donné de fluide. Dans un système élémentaire thermodynamiquement ouvert, l'énergie libre fournie au système est la somme de l'énergie libre spécifique d'Helmholtz et du travail à fournir pour faire entrer la quantité δn^{k_f} de k_f dans ce volume de fluide, ce qui correspond directement au potentiel de Gibbs. En d'autres termes :

$$g_m^f \delta n^{k_f} = \left(\psi_m^f + p_f \left(\frac{1}{\rho_f} \right) \right) \delta n^{k_f} \quad (1.78)$$

Potentiel chimique et Équation de Gibbs-Duhem

Les équations précédentes ((1.71), (1.73), (1.74) et (1.76)) ont permis d'exprimer le potentiel chimique μ_{k_f} d'une espèce k_f à partir de divers autres potentiels :

$$\mu_{k_f} = \frac{\partial e_m^f}{\partial n^{k_f}} = \frac{\partial h_m^f}{\partial n^{k_f}} = \frac{\partial \psi_m^f}{\partial n^{k_f}} = \frac{\partial g_m^f}{\partial n^{k_f}} \quad (1.79)$$

De plus, l'énergie libre spécifique de Gibbs, g_m^f , est une grandeur extensive, fonction de plusieurs variables différentiables. Elle est donc une fonction homogène de premier ordre par rapport aux n^{k_f} pour laquelle l'identité d'Euler s'applique. Le potentiel de Gibbs peut alors s'écrire sous la forme :

$$g_m^f = \sum_{k_f} n^{k_f} \mu_{k_f} = \sum_{k_f} n^{k_f} \frac{\partial g_m^f}{\partial n^{k_f}} \quad (1.80)$$

À partir des équations (1.76), (1.79) et (1.80), on établit la relation de Gibbs-Duhem telle que :

$$\left(\frac{1}{\rho_f} \right) dp_f - s_m^f dT - \sum_{k_f} n^{k_f} d\mu_{k_f} = 0 \quad (1.81)$$

Cette équation majeure s'applique à tout mélange fluide et toute transformation réversible, à l'exclusion de toute autre hypothèse. Elle permettra d'établir les équations régissant le comportement chimio-poromécanique d'un milieu poreux siège de réactions chimiques.

1.3.2 Thermodynamique du milieu poreux

Le postulat de l'état local nous permet de considérer que la thermodynamique de tout volume matériel Ω_t résulte de la thermodynamique juxtaposée des volumes élémentaires $d\Omega_t$ formant Ω_t et échangeant entre eux chaleur et travail mécanique. On peut ainsi appliquer les lois de la thermodynamique à l'ensemble d'un milieu en additionnant les quantités extensives telles que l'énergie et l'entropie correspondant à chaque milieu continu (squelette et fluide) formant le système global.

Premier principe

Considérons maintenant le milieu poreux occupant le domaine Ω_t , formé des milieux continus squelette et fluide, dans son ensemble. Par définition, l'énergie E du système considéré est égale à la somme de son énergie cinétique \mathcal{K} et de son énergie interne \mathcal{E} , soit :

$$E = \mathcal{K} + \mathcal{E} \quad (1.82)$$

L'énergie cinétique \mathcal{K} du système est égale à :

$$\mathcal{K} = \int_{\Omega_t} \frac{1}{2} \left(\rho^s \mathbf{v}^{s2} + \rho^f \mathbf{v}^{f2} \right) d\Omega \quad (1.83)$$

En notant e_m^s l'énergie interne spécifique du squelette, l'énergie interne du système \mathcal{E} est définie par :

$$\mathcal{E} = \int_{\Omega_t} \left(\rho^s e_m^s + \rho^f e_m^f \right) d\Omega \quad (1.84)$$

Le premier principe de la thermodynamique suppose que la dérivée matérielle de l'énergie \mathcal{E} d'un système matériel soit égale à la somme de la puissance des efforts extérieurs \mathcal{P}_e et du taux de chaleur reçue par le système \mathcal{Q} :

$$\frac{DE}{Dt} = \frac{D(\mathcal{K} + \mathcal{E})}{Dt} = \mathcal{P}_e + \mathcal{Q} \quad (1.85)$$

Compte-tenu des équations (1.82) à (1.85), il vient :

$$\frac{d^s}{dt} \int_{\Omega_t} \rho^s \left(e_m^s + \frac{1}{2} \mathbf{v}^{s2} \right) d\Omega + \frac{d^f}{dt} \int_{\Omega_t} \rho^f \left(e_m^f + \frac{1}{2} \mathbf{v}^{f2} \right) d\Omega = \mathcal{P}_e + \mathcal{Q} \quad (1.86)$$

Dans l'hypothèse où il n'y a pas de production interne de chaleur dans le système considéré, le taux de chaleur reçue par le système est défini par :

$$\mathcal{Q} = \int_{\partial\Omega_t} J_Q dS + \int_{\Omega_t} r_q d\Omega \quad (1.87)$$

où $J_Q = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$ est le flux de chaleur traversant la surface S_t et r_q représente la densité volumique du taux de chaleur reçue par radiation depuis une source extérieure à Ω_t . \mathbf{q} est le vecteur courant de chaleur et \mathbf{n} la normale à la surface S_t . Le premier terme de

l'équation (1.87) correspond à la chaleur reçue par conduction et le second à celle reçue par radiation.

Le taux de chaleur reçue par le système peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{Q} = \int_{\Omega_t} (r_q - \operatorname{div} \mathbf{q}) d\Omega \quad (1.88)$$

Enfin, l'expression de la puissance des efforts extérieurs \mathcal{P}_e exercés sur Ω_t vaut quant à elle :

$$\mathcal{P}_e = \int_{\Omega_t} (\rho^s \mathbf{f}^s \cdot \mathbf{v}^s + \rho^f \mathbf{f}^f \cdot \mathbf{v}^f) d\Omega + \int_{\partial\Omega_t} (\mathbf{T}^s \cdot \mathbf{v}^s + \mathbf{T}^f \cdot \mathbf{v}^f) dS \quad (1.89)$$

avec $\mathbf{T} = \mathbf{T}^s + \mathbf{T}^f$.

\mathcal{P}_e peut se décomposer en la somme de la puissance des efforts extérieurs développée dans le mouvement commun des particules du squelette et du fluide, avec la puissance des efforts extérieurs développée dans le mouvement relatif du fluide par rapport au squelette :

$$\mathcal{P}_e = \int_{\Omega_t} (\rho^s \mathbf{f}^s + \rho^f \mathbf{f}^f) \cdot \mathbf{v}^s d\Omega + \int_{\partial\Omega_t} (\mathbf{T}^s + \mathbf{T}^f) \cdot \mathbf{v}^s dS + \int_{\Omega_t} \rho^f \mathbf{f}^f \cdot \mathbf{v}^{r,f} d\Omega + \int_{\partial\Omega_t} \mathbf{T}^f \cdot \mathbf{v}^{r,f} dS \quad (1.90)$$

Finalement, le calcul des dérivées particulières des énergies internes spécifiques et des énergies cinétiques du système ainsi que l'expression de la conservation de la quantité de mouvement mènent à l'expression eulérienne suivante du premier principe de la thermodynamique appliqué à un volume élémentaire Ω_t :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \operatorname{div}(e \mathbf{v}^s) = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} - \operatorname{div}(h_m^f \mathbf{w}^f) + r_q - \operatorname{div}(\mathbf{q}) + (\mathbf{f}^f - \boldsymbol{\gamma}^f) \cdot \mathbf{w}^f \quad (1.91)$$

Dans l'équation (1.91), il a été introduit le tenseur des taux de déformation du squelette, \mathbf{d} , égal à la partie symétrique du gradient des vitesses du squelette tel que :

$$\mathbf{d} = \frac{1}{2}(\operatorname{grad} \mathbf{v}^s + {}^t\operatorname{grad} \mathbf{v}^s) \quad (1.92)$$

De plus, $\mathbf{d} = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ sous l'hypothèse des petites déformations. $\boldsymbol{\sigma}$ correspond au tenseur des contraintes introduit à l'équation (1.65). Enfin, e correspond à l'énergie interne volumique du milieu poreux, et h_m^f représente l'enthalpie spécifique du fluide, telle que : $h_m^f = e_m^f + p_f(1/\rho_f)$.

Second principe

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie sous toutes ses formes. Le second principe de la thermodynamique, bien différent du premier, exprime que la qualité de l'énergie ne peut aller qu'en se dégradant. La répartition de l'énergie entre l'énergie qui peut être restituée sous forme de travail et celle qui ne le peut pas, évolue dans le temps, à la défaveur de la première forme d'énergie. L'entropie totale, \mathcal{S} , sert alors à évaluer la dégradation de l'énergie. Pour un système isolé, cette grandeur ne peut que croître. Dans le cas contraire, le second principe suppose que la dérivée matérielle de l'entropie

du système est supérieure ou égale au taux d'entropie fournie par l'extérieur au système, c'est-à-dire :

$$\frac{DS}{Dt} \geq \int_{\partial\Omega_t} -\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}{T} dS + \int_{\Omega_t} \frac{r_q}{T} d\Omega \quad (1.93)$$

Soit s la densité d'entropie telle que $\mathcal{S} = \int_{\Omega_t} s d\Omega$. Il s'agit d'une grandeur extensive s'exprimant en fonction des densités massiques d'entropie s_m^s et s_m^f respectivement du squelette et du fluide par : $s = \rho^s s_m^s + \rho^f s_m^f$. L'équilibre entropique peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{ds}{dt} \int_{\Omega_t} \rho^s s_m^s d\Omega + \frac{df}{dt} \int_{\Omega_t} \rho^f s_m^f d\Omega \geq \int_{\partial\Omega_t} -\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}{T} dS + \int_{\Omega_t} \frac{r_q}{T} d\Omega \quad (1.94)$$

Du fait que l'inégalité résultante doit être vérifiée par tout sous système Ω_t , on déduit des équations (1.49) et (1.94) l'inégalité fondamentale :

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div}(s\mathbf{v}^s) + \text{div}(s_m^f \mathbf{w}^f) + \text{div} \frac{\mathbf{q}}{T} - \frac{r_q}{T} \geq 0 \quad (1.95)$$

Le second principe établit que le taux entropique associé à la matière contenue dans le système étudié ne peut pas être inférieur au taux d'entropie fournie par l'extérieur. La non symétrie de cette seconde loi par rapport au temps, contrairement à ce qui a été vu dans le premier principe, est attachée au caractère irréversible des transformations subies par le système étudié.

Dissipations et Inégalité de Clausius-Duhem

La combinaison des deux premiers principes de la thermodynamique (équations (1.91) et (1.95)) mène à l'inégalité de Clausius-Duhem qui traduit l'impossibilité pour la dissipation totale d'un milieu poreux déformable, Φ , d'être négative. La dissipation totale résulte de trois sources distinctes de dissipations, à savoir la dissipation mécanique du squelette seul Φ_s , la dissipation liée au transport de masse fluide Φ_f , et la dissipation liée au transport de chaleur Φ_{th} :

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_f + \Phi_{th} \geq 0 \quad (1.96)$$

Soit ψ l'énergie libre volumique d'Helmholtz, définie par :

$$\psi = e - Ts \quad (1.97)$$

L'enthalpie libre spécifique du fluide s'écrit (cf Éq. (1.75a)) :

$$g_m^f = e_m^f + \frac{p_f}{\rho_f} - Ts_m^f \quad (1.98)$$

La combinaison des équations eulériennes (1.91) et (1.95) permet d'obtenir l'expression de chaque contribution à la dissipation totale à l'aide des relations suivantes :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} - g_m^f \text{div} \mathbf{w}^f - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} - \psi \text{div} \mathbf{v}^s \quad (1.99a)$$

$$\Phi_f = -\mathbf{w}^f \cdot (s_m^f \mathbf{grad} T + \mathbf{grad} g_m^f - (\mathbf{f}^f - \boldsymbol{\gamma}^f)) \quad (1.99b)$$

$$\Phi_{th} = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad} T \quad (1.99c)$$

En utilisant l'équivalent lagrangien aux équations (1.99) et sous l'hypothèse des petites transformations (cf section 1.2.4), ces dernières peuvent se réécrire sous la forme :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + g_m^f \frac{d^s m_f}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} \quad (1.100a)$$

$$\Phi_f = -\mathbf{w}^f \cdot (s_m^f \mathbf{grad} T + \mathbf{grad} g_m^f - (\mathbf{f}^f - \boldsymbol{\gamma}^f)) \quad (1.100b)$$

$$\Phi_{th} = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad} T \quad (1.100c)$$

Le terme $g_m^f \frac{d^s m_f}{dt}$ de l'équation (1.100a) représente la puissance apportée au système par le mouvement relatif du fluide par rapport au squelette. Il est spécifique à la coexistence des deux phases dans le milieu poreux et résulte du caractère ouvert du système.

De par le postulat de l'état local et le second principe, la dissipation intrinsèque au milieu poreux, Φ_s , ne dépend pas des autres systèmes élémentaires qui composent le milieu continu. On peut alors en déduire la non-négativité de cette première source de dissipation, à savoir la condition :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + g_m^f \frac{d^s m_f}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} \geq 0 \quad (1.101)$$

Les densités volumiques, rapportées au squelette et donc définies par unité de volume de milieu poreux, de l'énergie libre, ψ^s , et de l'entropie, s^s , peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$\psi^s = \psi - m_f \psi_m^f \quad (1.102a)$$

$$s^s = s - m_f s_m^f \quad (1.102b)$$

Dans le cadre de fluides n'étant pas le siège de réactions chimiques, les équations du fluide (1.74) et (1.75a) associées aux équations (1.102) et (1.23) permettent de réécrire l'équation (1.101) en fonction de p_f et ϕ au lieu de g_m^f et m_f :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + p_f \frac{d^s \phi}{dt} - s^s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi^s}{dt} \geq 0 \quad (1.103)$$

Équations d'état du fluide

Si l'on considère qu'il n'existe pas d'interaction à distance entre les molécules de fluide et le squelette, on peut supposer que le comportement du fluide seul n'est pas modifié dans le milieu poreux. Ainsi, d'après l'équation (1.78) prise dans le cadre de fluides n'étant pas le siège de réactions chimiques, on suppose que l'enthalpie libre spécifique du fluide dépend de la pression du fluide et de sa température : $g_m^f = g_m^f(p_f, T)$. On émet également l'hypothèse que les équations d'état suivantes sont vérifiées pour le fluide :

$$\frac{\partial g_m^f}{\partial p_f} = \frac{1}{\rho_f} \quad (1.104a)$$

$$\frac{\partial g_m^f}{\partial T} = -s_m^f \quad (1.104b)$$

Équations d'état du squelette

Les équations d'état se rapportant au squelette permettent d'exprimer les variables thermodynamiquement liées les unes en fonction des autres à l'aide d'un potentiel thermodynamique. L'inégalité (1.101) relative à la non-négativité de la dissipation intrinsèque conduit à l'écriture de ces équations d'état. Chaque couple de variables associées comporte une force et un flux thermodynamiques. D'autre part, il est supposé qu'un nombre fini de variables, appelées variables d'état, suffit à caractériser l'état du système étudié. Ces variables peuvent être externes, c'est-à-dire observables, comme par exemple la température ou la pression, ou internes, c'est-à-dire cachées, telle que l'entropie. Ces dernières caractérisent les transformations irréversibles et leur variation est donc nulle lors de transformations réversibles.

Les variables d'état caractérisant le système à partir de l'équation (1.101) sont l'ensemble $(\varepsilon, m_f, T, \chi)$. χ représente les variables internes liées au caractère irréversible des transformations étudiées. L'équation (1.101) peut alors se réécrire :

$$\left(\sigma - \frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}\right) : \frac{d^s\varepsilon}{dt} + \left(g_m^f - \frac{\partial\psi}{\partial m_f}\right) \frac{d^s m_f}{dt} - \left(s + \frac{\partial\psi}{\partial T}\right) \frac{d^s T}{dt} - \frac{\partial\psi}{\partial\chi} \cdot \frac{d^s\chi}{dt} \geq 0 \quad (1.105)$$

Lors de transformations réversibles, les variables traduisant l'irréversibilité χ sont invariantes et l'inégalité (1.105) devient une égalité. Ainsi les équations d'état définissant le squelette pour toute transformation réversible sont :

$$\sigma = \frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon} \quad (1.106a)$$

$$g_m^f = \frac{\partial\psi}{\partial m_f} \quad (1.106b)$$

$$s = -\frac{\partial\psi}{\partial T} \quad (1.106c)$$

Dans le système ouvert Ω_t , $g_m^f dm_f = (\psi_f + p_f/\rho_f)dm_f$ représente l'énergie libre apportée par le fluide entrant au milieu poreux. g_m^f et m_f sont donc des variables thermodynamiques conjuguées.

Dans le cas d'un matériau poreux au comportement élastique, l'utilisation de l'énergie volumique g^s attachée au squelette définie par :

$$g^s = \psi^s - p\phi \quad (1.107)$$

mène l'équation (1.103) à l'expression :

$$\Phi_s = \sigma : \frac{d^s\varepsilon}{dt} - \phi \frac{d^s p_f}{dt} - s^s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s g^s}{dt} = 0 \quad (1.108)$$

d'où proviennent les équations d'état suivantes, avec $g^s = g^s(\varepsilon, p_f, T)$:

$$\sigma = \frac{\partial g^s}{\partial\varepsilon} \quad (1.109a)$$

$$\phi = -\frac{\partial g^s}{\partial p_f} \quad (1.109b)$$

$$s^s = -\frac{\partial g^s}{\partial T} \quad (1.109c)$$

Lois de conduction

La non-négativité des dissipations liées au transport de masse fluide Φ_f (équation (1.99b)) et au transport de chaleur Φ_{th} (équation (1.99c)) prises séparément n'est pas démontrée. Cependant, leurs natures sont très distinctes et comme l'inégalité de Clausius-Duhem est vérifiée pour tout processus, tous les phénomènes dissipatifs peuvent avoir lieu indépendamment. Nous pouvons donc supposer l'existence d'un découplage entre ces dissipations. Il est alors possible d'appliquer à chacune d'elles l'inégalité (1.96), ce qui conduit à :

$$\Phi_f = -\mathbf{w}^f \cdot (s_m^f \mathbf{grad} T + \mathbf{grad} g_m^f - (\mathbf{f}^f - \gamma^f)) \geq 0 \quad (1.110a)$$

$$\Phi_{th} = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{grad} T \geq 0 \quad (1.110b)$$

Cette hypothèse de découplage permet de formuler des lois de conduction de la masse fluide et de la chaleur afin d'évaluer les dissipations liées au transport de masse fluide et de chaleur. Pour assurer la non-négativité de ces dissipations, il est courant d'utiliser des formes linéaires pour les lois de conduction. Dans le cas isotrope, la conduction de la chaleur peut se traduire par la loi de Fourier telle que :

$$\mathbf{q} = -\lambda \mathbf{grad} T \quad (1.111)$$

λ est un scalaire positif pour un milieu isotrope et représente la conductivité thermique du matériau. Dans le cas général d'un milieu anisotrope, cette conductivité devient un tenseur symétrique défini positif.

En ce qui concerne la loi de conduction relative au transport de masse fluide, les équations d'état (1.104) permettent de considérer que l'on a :

$$\mathbf{grad} g_m^f + s_m^f \mathbf{grad} T = \frac{1}{\rho_f} \mathbf{grad} p_f \quad (1.112)$$

On peut alors considérer la loi de conduction de masse fluide suivante, aussi appelée loi de Darcy :

$$\mathbf{V}^D = \frac{\mathbf{w}^f}{\rho_f} = \mathbf{k}_f \cdot (-\mathbf{grad} p_f + \rho_f (\mathbf{f}^f - \gamma^f)) \quad (1.113)$$

\mathbf{V}^D correspond à la vitesse de Darcy. \mathbf{k}_f est appelée conductivité hydraulique du fluide qui, dans le cas isotrope, est un scalaire.

Dans le cadre quasi-statique, l'accélération du fluide est négligée. De plus, en pratique, les forces volumiques agissant sur le fluide se limitent souvent à la pesanteur $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_z$, d'où l'écriture simplifiée de la loi de Darcy :

$$\mathbf{V}^D = \frac{\mathbf{w}^f}{\rho_f} = \mathbf{k}_f \cdot (-\mathbf{grad} p_f + \rho_f \mathbf{g}) \quad (1.114)$$

1.4 Le comportement chimio-poroélastique

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce mémoire, l'un des objectifs de ce travail est de mettre au point le cadre thermodynamique dans lequel s'inscrit le modèle chimio-poromécanique nécessaire à la modélisation des phénomènes couplés entrant en jeu dans le contexte du stockage géologique du CO_2 . La complexité liée au couplage de plusieurs phénomènes physico-chimiques entraîne la nécessité de recourir à des simplifications lors du développement du modèle théorique. C'est pourquoi le comportement poromécanique du milieu poreux étudié sera considéré poro-élastique.

1.4.1 Poroélasticité

Les lois régissant le comportement du milieux poreux doivent être formulées à partir de l'inéquation (1.101) reflétant la nécessaire non-négativité de la dissipation intrinsèque du squelette. Dans le cadre de la poroélasticité, de par le comportement élastique du milieu, les dissipations intrinsèques doivent être nulles car la transformation est, par définition, réversible. Les équations d'état régissant le système sont donc l'ensemble des relations (1.106) et l'on a :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + g_m^f \frac{d^s m_f}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} = 0 \quad (1.115)$$

Afin d'explicitier le modèle poroélastique du matériau poreux, il est nécessaire de définir son énergie libre ψ . La linéarisation physique pour le milieu poreux saturé consiste à se placer dans le cadre des déformations infinitésimales pour le squelette (cas que nous considérons déjà à ce stade du mémoire). Il est aussi nécessaire de se limiter non seulement à de petites variations de température T , mais aussi à de petits apports de masse fluide, m_f . Il est alors légitime de se restreindre pour l'expression de l'énergie libre à une approximation quadratique en fonction des variables d'état caractérisant le matériau. D'après la section (1.3.2) et dans le cas de transformations réversibles et infinitésimales, ces variables d'état sont : $(\boldsymbol{\varepsilon}, m_f, T)$. On pose alors comme écriture quadratique de l'énergie libre :

$$\begin{aligned} \psi = \psi_0 + \boldsymbol{\sigma}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} + g_{m,0}^f m_f - S_0 T + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} M \left(\frac{m_f}{\rho_0^f} \right)^2 - \frac{1}{2} b T^2 \\ - N \frac{m_f}{\rho_0^f} \mathbf{B} : \boldsymbol{\varepsilon} - T \mathbf{A} : \boldsymbol{\varepsilon} - (s_m^0 - l) m_f T \end{aligned} \quad (1.116)$$

Dans cette expression, $g_{m,0}^f$ est l'enthalpie libre spécifique du fluide dans l'état initial de référence et s_m^0 est l'entropie massique du fluide dans le même état de référence. S_0 , N , l et b sont des constantes. Par ailleurs, $\mathbf{C} = C_{ijkl}$ est un tenseur du quatrième ordre constant et $\boldsymbol{\sigma}_0$, $\mathbf{A} = A_{ij}$ et $\mathbf{B} = B_{ij}$ sont des tenseurs du second ordre symétriques.

Soit $\theta = T - T_0$. Les équations d'état du fluide et du milieu poreux permettent de réécrire l'équation (1.116) et d'obtenir la loi de comportement thermoporoélastique linéaire sous la forme explicite suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} - N \frac{m_f}{\rho_0^f} \mathbf{B} - \theta \mathbf{A} \quad (1.117a)$$

$$p_f = p_{f,0} + N \left(-\mathbf{B} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{m_f}{\rho_0^f} \right) + \rho_{f,0} l \theta \quad (1.117b)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + m_f s_m^0 + \mathbf{A} : \boldsymbol{\varepsilon} - l m_f + b \theta \quad (1.117c)$$

Dans le cas d'une transformation isotherme ($\theta = 0$) à apport de masse fluide nul ($m_f = 0$), \mathbf{C} est le tenseur de rigidité élastique isotherme et non drainé, reliant linéairement la variation du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0$ et le tenseur de déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$, en prenant l'état initial des déformations nul ($\boldsymbol{\varepsilon}_0 = 0$).

Pour une expérience isotherme et pour laquelle toute déformation est empêchée ($\boldsymbol{\varepsilon} = 0$), le scalaire N/ρ_0^f lie linéairement la variation de pression du fluide saturant $p_f - p_{f,0}$ à l'apport de masse fluide m_f par unité de volume $d\Omega$. N a la dimension d'une pression et est appelé module de Biot. Posons :

$$\mathbf{C}_0 = \mathbf{C} - N\mathbf{B} \otimes \mathbf{B} \quad (1.118a)$$

$$3\alpha_m = \frac{\rho_0^f l}{N} \quad (1.118b)$$

$$\mathbf{A}_0 = \mathbf{A} - 3\alpha_m N\mathbf{B} \quad (1.118c)$$

où \mathbf{C}_0 est le tenseur de rigidité élastique drainé.

L'équation (1.117a) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{B}(p_f - p_{f,0}) - \mathbf{A}_0\theta \quad (1.119)$$

Cette dernière relation décrit le comportement linéaire du milieu poreux. Dans le cas d'une modélisation non-linéaire, les équations (1.117) et (1.119) doivent être réécrites sous forme incrémentale et les paramètres du matériau dépendre des variables d'état.

Dans une expérience à température maintenue constante ($\theta = 0$) et après réarrangement de l'équation (1.119), on a :

$$\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{B}p_f = (\boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{B}p_{f,0}) + \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.120)$$

Cette relation met en évidence un autre tenseur des contraintes, dit tenseur des contraintes effectives élastiques et noté $\boldsymbol{\sigma}'$, pouvant être directement relié à la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ sans dépendance vis-à-vis de la pression du fluide saturant p_f . Ce tenseur, thermodynamiquement associé à $\boldsymbol{\varepsilon}$, peut être interprété comme le tenseur des contraintes responsable des déformations élastiques du squelette :

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{B}p_f \quad (1.121)$$

Pour un matériau au comportement élastique linéaire isotrope et en conditions isothermes, les coefficients C_{0ijkl} et B_{ij} prennent les formes suivantes :

$$C_{0ijkl} = \left(K - \frac{2}{3}G \right) \delta_{ij}\delta_{kl} + G(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (1.122a)$$

$$B_{ij} = b\delta_{ij} \quad (1.122b)$$

où δ_{ij} désigne le symbole de Kronecker, b le coefficient de Biot, K le module de compressibilité volumétrique drainé et G le module de cisaillement.

En injectant (1.122a) et (1.122b) dans l'équation (1.120), on obtient :

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0 + b(p_f - p_{f,0})\mathbf{1} = \left(K - \frac{2}{3}G\right) \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + 2G\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.123)$$

Pour un matériau isotrope, le paramètre hydromécanique b peut être relié aux caractéristiques des constituants du milieu poreux, d'après (Coussy, 2004) par :

$$b = 1 - \frac{K}{K_s} \quad (1.124)$$

où K_s désigne le module de compressibilité volumique du matériau solide constituant le squelette, autrement dit, des grains solides du milieu poreux (se rapporte au module qu'aurait le milieu s'il était non poreux), alors que K représente le module de compressibilité volumique effectif du milieu poreux. Lorsque la matrice solide est indéformable, comme c'est le cas pour les sols, $K_s \rightarrow \infty$ et $b \rightarrow 1$ et on se ramène à la définition de la théorie de Terzaghi utilisée en mécanique des sols. Toute variation volumique globale du milieu provient alors totalement de la variation volumique des pores.

En reprenant la démonstration du cas poroélastique depuis les équations d'état (1.109) dans le cas linéaire isotrope et isotherme, on obtient comme expression de l'énergie g^s :

$$g^s = \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_0)\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + \mathbf{s}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} - \phi_0 p_f + \frac{K \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})^2}{2} - b(p_f - p_{f,0})\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - \frac{(p_f - p_{f,0})^2}{2N} + G e_{ij} e_{ji} \quad (1.125)$$

où les e_{ij} sont les composantes du déviateur du tenseur des déformations tel que $\mathbf{e} = \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{3}\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{1}$, et \mathbf{s} est le déviateur des contraintes tel que : $\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{3}\text{tr}(\boldsymbol{\sigma})\mathbf{1}$

Les équations d'état qui en dérivent sont alors :

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0 = K \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{1} - b(p_f - p_{f,0})\mathbf{1} \quad (1.126a)$$

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = 2G\mathbf{e} \quad (1.126b)$$

$$\phi - \phi_0 = b \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + \frac{p_f - p_{f,0}}{N} \quad (1.126c)$$

Par combinaison des équations (1.126a) et (1.126b) on retrouve l'équation (1.123).

1.4.2 Chimio-poro-élasticité

Potentiel chimique

En l'absence de dissipations dans le squelette, comme c'est le cas en poroélasticité classique, l'inéquation (1.101) devient une égalité :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + g_m^f \frac{d^s m_f}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} = 0 \quad (1.127)$$

$g_m^f dm_f = (\psi_m^f + p/\rho_f) dm_f$ représente l'énergie libre apportée au volume élémentaire $d\Omega$ thermodynamiquement ouvert et supportée par la déformation du squelette. Néanmoins,

dans le cas d'un fluide saturant chimiquement actif, des interactions non locales entre la solution saturante et les parois internes des pores du squelette peuvent se développer. Dans ce cas, on recourt plutôt au potentiel chimique spécifique, μ_m^f de la solution saturante. $\mu_m^f dm_f$ désigne alors l'énergie libre fournie associée à l'introduction de la masse dm_f . L'équation (1.127) s'écrit alors :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + \mu_m^f \frac{d^s m_f}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} = 0 \quad (1.128)$$

Il en résulte que $\psi = \psi(\boldsymbol{\varepsilon}, m_f, T)$ ainsi que les équations d'état suivantes pour le milieu poreux :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \quad (1.129a)$$

$$\mu_m^f = \frac{\partial \psi}{\partial m_f} \quad (1.129b)$$

$$s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \quad (1.129c)$$

Fluide saturant réactant

On considère maintenant le cas où le fluide saturant l'espace poreux est un mélange formé de M espèces chimiques référencées par l'index $k_f = \{1, \dots, M\}$, et que des réactions chimiques peuvent avoir lieu entre ces divers composants. La conservation de la masse, en tenant compte des k_f espèces, de façon analogue à l'équation (1.60b) s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{d^s m_{k_f}}{dt} = -\text{div} \mathbf{w}^{k_f} + \dot{m}_{\rightarrow k_f} \quad (1.130)$$

$\dot{m}_{\rightarrow k_f}$ représente le taux de masse produite ou consommée par réaction chimique par unité de volume élémentaire. Dans le cas d'une formation de produit, ce taux est positif ($\dot{m}_{\rightarrow k_f} > 0$). Il est négatif si l'espèce k_f a été consommée par la réaction chimique ($\dot{m}_{\rightarrow k_f} < 0$).

La dissipation totale (Eq. (1.96)) ayant lieu dans le milieu poreux peut alors s'écrire :

$$\Phi_{s,\rightarrow} + \sum_{k_f=1}^{k_f=M} \Phi_{k_f} + \Phi_{th} \geq 0 \quad (1.131)$$

Φ_{th} représente la dissipation liée au transport de chaleur et Φ_{k_f} la dissipation associée au transport de l'espèce fluide k_f . La dissipation $\Phi_{s,\rightarrow}$ s'écrit :

$$\Phi_{s,\rightarrow} = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} - \sum_{k_f=1}^{k_f=M} \mu_m^{k_f} \text{div} \mathbf{w}^{k_f} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} \quad (1.132)$$

D'après l'équation de conservation de la masse (1.130), la dissipation $\Phi_{s,\rightarrow}$ peut se scinder en deux selon :

$$\Phi_{s,\rightarrow} = \Phi_s + \Phi_{\rightarrow} \geq 0 \quad (1.133)$$

Φ_s désigne la dissipation du squelette, telle que :

$$\Phi_s = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + \sum_{k_f=1}^{k_f=M} \mu_m^{k_f} \frac{d^s m_{k_f}}{dt} - s \frac{d^s T}{dt} - \frac{d^s \psi}{dt} \geq 0 \quad (1.134)$$

alors que Φ_{\rightarrow} correspond à la dissipation associée à la réaction :

$$\Phi_{\rightarrow} = - \sum_{k_f=1}^{k_f=M} \mu_m^{k_f} \dot{m}_{\rightarrow k_f} \geq 0 \quad (1.135)$$

L'énergie libre d'Helmholtz, ψ , dépend des variables d'état $(\varepsilon, m_f, T, \chi)$ et les équations d'état du milieu poreux sont :

$$\sigma = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} \quad (1.136a)$$

$$\mu_m^f = \frac{\partial \psi}{\partial m_f} \quad (1.136b)$$

$$s = - \frac{\partial \psi}{\partial T} \quad (1.136c)$$

Ainsi, la dissipation du squelette Φ_s peut s'exprimer sous la forme :

$$\Phi_s = - \frac{\partial \psi}{\partial \chi} \cdot \frac{d^s \chi}{dt} \quad (1.137)$$

Les équations (1.136) constituent les équations d'état standard pour un matériau poreux déformable saturé par un fluide réactif.

Avancement de réaction

Comme le résume la maxime relative à l'une des principales propriétés de la matière et exprimée par Antoine Laurent de Lavoisier ([Lavoisier de, 1789](#)) dans son traité élémentaire de chimie : “*Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme*”, il n'y a pas de création globale de masse, et le taux de formation de l'espèce k_f , noté $\dot{m}_{\rightarrow k_f}$, satisfait :

$$\sum_{k_f=1}^{k_f=M} \dot{m}_{\rightarrow k_f} = 0 \quad (1.138)$$

En distinguant les quantités de réactifs de celles des produits, une réaction chimique peut s'écrire, de façon générale, sous la forme :

$$\sum_{k_f=1}^{k_f=L} r_{k_f} R_{k_f} \Longrightarrow \sum_{k_f=L+1}^{k_f=M} p_{k_f} P_{k_f} \quad (1.139)$$

Lors de la réaction, r_{k_f} moles des L composés réactants R_{k_f} réagissent entre eux pour former p_{k_f} moles des $M - L$ produits P_{k_f} . Soit ν_{k_f} le coefficient stoechiométrique des composés R_{k_f} ou P_{k_f} . Si ν_{k_f} se rapporte à un produit, $\nu_{k_f} = p_{k_f} > 0$, sinon, dans le cas d'un réactif, $\nu_{k_f} = r_{k_f} < 0$ par convention. \mathcal{M}_{k_f} étant la masse molaire de l'espèce R_{k_f} ou P_{k_f} , la conservation de la masse totale (1.138) requiert :

$$\sum_{k_f=1}^{k_f=M} \nu_{k_f} \mathcal{M}_{k_f} = 0 \quad (1.140)$$

et de par la stoechiométrie de la réaction (1.139), on a :

$$\frac{\dot{m}_{\rightarrow 1}}{\nu_1 \mathcal{M}_1} = \frac{\dot{m}_{\rightarrow 2}}{\nu_2 \mathcal{M}_2} = \dots = \frac{\dot{m}_{\rightarrow M}}{\nu_M \mathcal{M}_M} \quad (1.141)$$

On définit alors le taux d'avancement de réaction, noté $\dot{\xi}$, en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ par :

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{m}_{\rightarrow k_f}}{\nu_{k_f} \mathcal{M}_{k_f}} \quad (1.142)$$

Introduisons l'activité chimique de de Donder, \mathcal{A} , relative à la réaction en cours :

$$\mathcal{A} = - \sum_{k_f=1}^{k_f=M} \nu_{k_f} \mathcal{M}_{k_f} \mu_m^{k_f} \quad (1.143)$$

L'activité chimique peut être vue comme la différence de potentiel chimique volumique entre les réactifs et les produits. Les équations (1.135) et (1.142) nous permettent de réécrire Φ_{\rightarrow} telle que :

$$\Phi_{\rightarrow} = \mathcal{A} \dot{\xi} \geq 0 \quad (1.144)$$

Dans le cas d'un système fermé, où il n'y a pas d'apport de matière par un flux externe ($\text{div} \mathbf{w}^{k_f} = 0$), les équations (1.130) et (1.142) conduisent à :

$$\frac{d^s m_{k_f}}{dt} = \dot{m}_{\rightarrow k_f} = \nu_{k_f} \mathcal{M}_{k_f} \dot{\xi} \quad (1.145)$$

$d^s m_{k_f}/dt$ étant une dérivée par rapport au temps, $\dot{\xi}$ devient aussi une dérivée temporelle de l'avancement de réaction, noté ξ . Cette dernière variable permet de mesurer le degré d'avancement de la réaction et s'exprime par :

$$\dot{\xi} = \frac{d^s \xi}{dt} \quad (1.146)$$

La dissipation associée au milieu poreux fermé, siège de réactions chimiques, devient alors :

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_{\rightarrow} + \Phi_{th} = -\frac{\partial \psi}{\partial \chi} \cdot \frac{d^s \chi}{dt} - \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \cdot \frac{d^s \xi}{dt} + \Phi_{th} \geq 0 \quad (1.147)$$

Thermodynamique d'un matériaux poro-élastique soumis à des réactions de dissolution

On considère de nouveau un système ouvert, pour lequel la matrice solide peut se dissoudre (espèces solubles indexées *sol*) dans le fluide saturant appelé solvant (indexé *w*) du matériau poreux. On se place dans des conditions d'évolutions isothermes et isotropes. On tient compte de l'existence d'une porosité irréversible, notée ϕ_{ch} , produite par le phénomène de dissolution. Les équations d'état du matériau poreux (1.126) s'écrivent alors :

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0 = K \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{1} - bN(\phi - \phi_0 - \phi_{ch}) \quad (1.148a)$$

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = 2G\mathbf{e} \quad (1.148b)$$

$$p_f - p_{f,0} = N(-b \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) + \phi - \phi_0 - \phi_{ch}) \quad (1.148c)$$

Les propriétés poroélastiques du squelette K , b , G et N dépendent alors de ϕ_{ch} et on peut écrire :

$$b = 1 - \frac{K(\phi_{ch})}{K_s} \quad (1.149)$$

La dissipation $\Phi_{s,\rightarrow}$ relative au squelette et au phénomène de dissolution est :

$$\Phi_{s,\rightarrow} = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} - \mu_m^w \text{div} \mathbf{w}^w - \mu_m^{sol} \text{div} \mathbf{w}^{sol} - \frac{d^s \psi}{dt} \geq 0 \quad (1.150)$$

L'utilisation des équations de conservation de la masse (1.130) conduit à écrire l'équation précédente de telle sorte que :

$$\Phi_{s,\rightarrow} = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + \mu_m^w \frac{d^s m_w}{dt} + \mu_m^{sol} \frac{d^s m_{sol}}{dt} - \mu_m^{sol} \dot{m}_{s \rightarrow sol} - \frac{d^s \psi}{dt} \geq 0 \quad (1.151)$$

$\dot{m}_{s \rightarrow sol}$ représente le taux de masse solide se dissolvant par unité de volume.

L'énergie libre d'Helmholtz, extensive, qui peut se décomposer selon :

$$\psi^s = \psi - m_w \psi_m^w - m_{sol} \psi_m^{sol} \quad (1.152)$$

et la substitution de l'équation (1.152) dans l'équation (1.151), mènent à :

$$\Phi_{s,\rightarrow} = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d^s \boldsymbol{\varepsilon}}{dt} + p_f \frac{d^s \phi}{dt} - \mu_m^{sol} \dot{m}_{s \rightarrow sol} - \frac{d^s \psi^s}{dt} \geq 0 \quad (1.153)$$

Il peut être démontré (cf (Coussy, 2004)), en supposant qu'il n'y a pas de contrainte de cisaillement à l'interface entre les parois internes aux pores du squelette et la solution, et en émettant l'hypothèse que le potentiel chimique du solide, μ_m^s reste constant au cours du temps le long du front de dissolution, que la dissipation due aux processus de dissolution, Φ_{\rightarrow} , est égale à :

$$\Phi_{\rightarrow} = \rho_s^0 (\mu_m^s - \mu_m^{sol}) \frac{d^s \phi_{ch}}{dt} \geq 0 \quad (1.154)$$

Les phénomènes de dissolution sont généralement très lents par rapport à des phénomènes de précipitation par exemple. De ce fait, il est légitime de supposer que le solide est en constant équilibre thermodynamique avec le soluté, et donc que, à tout instant :

$$\mu_m^s = \mu_m^{sol} \quad (1.155)$$

Il vient :

$$\Phi_{\rightarrow} = 0 \quad (1.156)$$

Le cadre thermodynamique ici développé et relatif aux problèmes couplant réactions chimiques et poro-mécanique pour un milieu poreux déformable représente le fondement sur lequel s'appuie le modèle décrit au cours des chapitres suivants.

Chapitre 2

Modèle HCM 1D et Méthode des Volumes Finis

Sommaire

2.1	Modèle HCM et carbonatation de la pâte de ciment	58
2.1.1	Réactions de carbonatation considérées	58
2.1.2	La pâte de ciment : un milieu poroélastique saturé	59
2.1.3	Modèle chimio-poromécanique	61
2.2	Résolution numérique	63
2.2.1	Homogénéisation des propriétés poroélastiques de la pâte de ciment	63
2.2.2	Principaux paramètres et résolution numérique	64
2.3	Résultats et discussion	65
2.3.1	Position du problème	65
2.3.2	Résultats	66
2.4	Conclusion	72

Le cadre thermodynamique a été décrit en détails dans le chapitre précédent (chapitre 1) et est très succinctement repris du fait du choix de présenter cette partie par l'intermédiaire de l'article (Vallin et al., 2013).

Ce second chapitre s'attache à la présentation du modèle chimio-poromécanique applicable aux géomatériaux impliqués dans le stockage géologique du dioxyde de carbone. Plus précisément, l'étude se focalise sur le comportement chimio-poroélastique de la pâte de ciment du puits et sur le comportement poroélastique de la roche de couverture, dans la cas d'une géométrie axisymétrique et sous l'hypothèse de déformations planes. Le problème est alors ramené à un problème unidimensionnel). Les réactions chimiques pouvant siéger au sein de la pâte de ciment sont décrites. Elles correspondent aux réactions liées à la carbonatation de la pâte de ciment de classe G (formulation du ciment adaptée au domaine pétrolier). Elles se traduisent, d'une part, par des réactions de dissolution du calcium présent dans les minéraux produits lors de l'hydratation du ciment (principalement la Portlandite, notée CH, et les C-S-H, en notation de cimentier), et, d'autre part, par des réactions de précipitation des cristaux de carbonates sous forme de calcite.

Quelques résultats importants du cadre thermodynamique sont rappelés avant la présentation du modèle. Le point clé de ce modèle est l'introduction d'une porosité chimique liée aux réactions de dissolution et de précipitation de minéraux et cristaux. Cette porosité permettra d'évaluer les effets des phénomènes chimiques en présence sur le comportement poromécanique du matériaux cimentaire. Un endommagement chimique est pris en compte grâce au recours à une technique d'homogénéisation simple des modules mécaniques de la pâte de ciment. Enfin, le risque d'endommagement est évalué via le calcul *a posteriori* du critère de Drucker-Prager.

Le modèle est implémenté dans un code numérique aux volumes finis et la résolution du problème est menée de manière totalement couplée. À la fin de l'article, les résultats des simulations menées sont présentés et discutés. Il s'avère que les couplages entre les divers phénomènes modélisés sont forts. Sous l'effet de la carbonatation, la pression dans l'annulaire de ciment augmente significativement au niveau du front de carbonatation. Cette surpression s'explique par la libération d'eau faisant suite à la dissociation et dissolution des hydrates du ciment ainsi que par la diminution de la porosité dans la zone carbonatée et l'altération des propriétés de transport (perméabilité, diffusivité). De plus, du fait des modifications de composition chimique, la matrice cimentaire est fortement altérée d'un point de vue mécanique, notamment au travers des modules élastiques qui décroissent significativement.

Numerical modelling of the hydro-chemo-mechanical behaviour of geomaterials in the context of CO₂ injection

V. Vallin^{1,*†}, J.M. Pereira¹, A. Fabbri^{2,3} and H. Wong³

¹*Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR CNRS-IFSTTAR-ENPC), Ecole des Ponts ParisTech 6-8, av. Bl. Pascal, F-77455 Marne-la-Vallée, France*

²*BRGM, Orléans, France*

³*Université de Lyon, ENTPE/LGCB et LTDS UMR CNRS 5513, Vaulx-en-Velin, France*

SUMMARY

Safety assessment of geosequestration of CO₂ into deep saline aquifers requires a precise understanding of the study of hydro-chemo-mechanical couplings occurring in the rocks and the cement well. To this aim, a coupled chemo-poromechanical model has been developed and implemented into a research code well-suited to the resolution of fully coupled problems. This code is based on the finite volume methods.

In a 1D axisymmetrical configuration, this study aims to simulate the chemo-poromechanical behaviour of a system composed by the cement well and the caprock during CO₂ injection. Major chemical reactions of carbonation occurring into cement paste and rocks are considered in order to evaluate the consequences of the presence of CO₂ on the amount of dissolved matrix and precipitated calcium carbonates. The dissolution of the solid matrix is taken into account through the use of a chemical porosity. Matrix leaching and carbonation lead, as expected, to important variations of porosity, permeability and to alterations of transport properties and mechanical stiffness. These results justify the importance of considering a coupled analysis accounting for the main chemical reactions. It is worth noting that the modelling framework proposed in the present study could be extended to model the chemo-poromechanical behaviour of the reservoir rock and the caprock when subjected to the presence of an acidic pore fluid (CO₂-rich brine). Copyright © 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

Received 25 July 2012; Revised 4 February 2013; Accepted 2 March 2013

KEY WORDS: CO₂ geological storage; cement paste; carbonation; hydro-chemo-mechanics; finite volume method

1. INTRODUCTION

To meet the challenge of global warming and the increase of anthropogenic emissions of greenhouse gases into the atmosphere, innovative technologies have to be developed. Among others, geosequestration of carbon dioxide (denoted CO₂ hereafter) is considered as one of the most adequate short-term strategies for achieving important reductions of CO₂ emissions into the atmosphere. This technology is based on the capture, transport and sequestration of the carbon dioxide in deep geological formations, such as deep saline aquifers, depleted oil and gas reservoirs or unminable coal seams. The efficiency of the storage relies on the geological configuration which has to include a caprock characterized by a very low permeability and porosity covering a high porosity reservoir rock with sufficient capacity and injectivity. The integrity of the storage could be questioned considering the presence of natural or man-made discontinuities located within the storage complex. In this work, such

*Correspondence to: V. Vallin, Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR CNRS-IFSTTAR-ENPC), Ecole des Ponts ParisTech 6-8, av. Bl. Pascal, F-77455 Marne-la-Vallée, France.

†E-mail: valerie.vallin@enpc.fr

discontinuities are accounted for by considering the presence of cemented injection or abandoned wells. The presence of CO_2 within the injection site will affect the chemical composition of the geomaterials (cement paste and rocks). These chemical reactions will alter the poromechanical properties of the materials, and hence their capacity of confinement. Both *in situ* studies [1] and laboratory experiments (see for instance [2–4]) show the effects of the CO_2 -rich fluid environments on the chemical compositions and on the poromechanical properties of cement paste and rock samples.

The aim of this study is to simulate the chemo-poromechanical behaviour of well-bore cements in the presence of CO_2 -rich fluid in the context of CO_2 geosequestration in saline aquifers. The cement matrix of the well is composed of several hydrated minerals such as calcium hydrates (mainly Portlandite and hydrated calcium silicates). In the presence of CO_2 , dissolution and precipitation reactions will occur and largely affect its stiffness and strength. This chemically induced degradation of the cement well is a serious threat to the durability of CO_2 geosequestration. In consequence, it is important to assess the evolution of chemical reactions which induce alterations on the transport and mechanical properties of the cement paste, in order to estimate the damage risk of the cement well. This work investigates the behaviour of a typical cement well-bore exposed to a CO_2 -rich in-pore fluid during the post-injection stage. The boundary value problem is solved by assuming 1D axisymmetry under plane strain conditions in the axial direction and infinitesimal transformations. In the first part, the fully coupled chemo-poromechanical model is presented. Its implementation into a finite volume code is then described. Finally, results of the numerical simulations are discussed.

2. CHEMO-POROMECHANICAL MODEL AND CEMENT PASTE CARBONATION

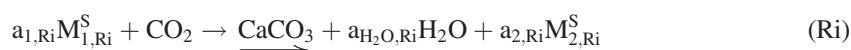
In all the study, isothermal conditions are assumed. We consider a two-phase porous medium, composed of a solid phase and a fluid phase. Each of these phases is composed of several species. The solid phase, denoted by S , contains not only the solid cement matrix itself composed of several minerals M_i but also carbonate crystals C . The in-pore fluid phase F is made of water, the solvent, denoted by w , and dissolved species denoted by α which partly come from the dissolution of the solid phase and partly from dissolved CO_2 . In the presence of CO_2 , the main chemical alterations of the cement paste are due to a carbonation process, leading to the leaching of the solid matrix and to the formation of carbonate crystals (CaCO_3). [5] have shown during experimental carbonation of water saturated Portland-cement paste cores with supercritical CO_2 at 90°C and 30 MPa the presence of stable and unstable calcium carbonates polymorphs. They observed that vaterite, the least stable CaCO_3 polymorph, is located only at the very thin carbonation front, ahead of the carbonated zone, and is transformed into calcite within the main carbonated zone of the cement paste. Furthermore, this transient effect has been neglected and it has been assumed that under the assumption of local equilibrium in the reactive process considered in this study, the calcium carbonates precipitate exclusively as calcite crystals, given the relative stability of this polymorph as compared to other forms (vaterite and aragonite).

2.1. Carbonation reactions considered

The carbonation process considered here is, in agreement with [2], [6–9], that of the carbonation of two main hydrates of the cement paste, that is to say Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), noted CH , and calcium silicate hydrates, noted $\text{C} - \text{S} - \text{H}$. In standard cement chemistry, the notation C stands for CaO , S for SiO_2 and H for H_2O . The ‘ $-$ ’ sign in $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ indicates that no specific composition is implied. In fact, there is a large variety of calcium silicate hydrates depending on the Ca/Si ratio, leading to different densities for the $\text{C} - \text{S} - \text{H}$. Hereafter, subscripts following $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ characterize the Ca/Si ratio.

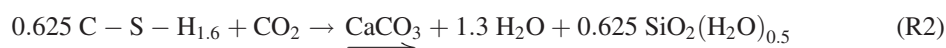
The first reaction of carbonation corresponds to that of the CH , noted reaction (R1), whereas the second one (R2) describes the carbonation of the $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ by successive decalcifications, starting from $\text{C} - \text{S} - \text{H}_{1.6}$ and leading to the end product $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, that is hydrated silica. The precise decalcification process of the $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ is not well-known. That is why the reaction pathway of this process is not detailed in this study. Moreover, in order to identify the main chemical reactions during cement paste carbonation, simulations on reactive transport were performed by BRGM using

TOUGHREACT, a software well-suited (see [10]) for modelling multiphase geochemical reactive transport in porous and fractured media. The results (see [11]) show that predominant mechanisms of cement paste carbonation are those related to the last two hydrates and that these carbonation reactions can be considered as sequential, instantaneous and complete, which enables to neglect reaction kinetics. Both reactions are assumed to be sequential because as long as non carbonated Portlandite remains in the cement paste, the pH is maintained to a high level (pH=13) and CO₂ cannot attack C – S – H. Nevertheless, as soon as Portlandite has been fully carbonated, the pH decreases and CO₂ can carbonate the C – S – H (see [2]). The assumption of instantaneous reactions is made because relative to the slow diffusion of ions in the in-pore fluid, the characteristic times of the chemical reactions are very small. Generally, we can write the carbonation reactions as:



where $a_{j,Ri}$ is the stoichiometric coefficient of the solid mineral $M_{j,Ri}^S$ in the reaction (Ri), with $j=1$ for a reactant and $j=2$ for a product in the same reaction. The arrow under calcite symbolizes the precipitation of the mineral.

Finally, the reaction pathway considered here corresponds to the two reactions below:



From these chemical reactions, we assume that the reactive constituents of the cement paste relative to the carbonation process are only CH and C – S – H. Moreover, we consider that, in spite of the presence of chemically inert constituents, the solid phase S of the porous media is composed of several minerals M_i and calcite C such as: $S = \{M_i, C\} = \{CH, C - S - H, SiO_2(H_2O)_{0.5}, CaCO_3\}$, where C – S – H can have several densities depending on the decalcification stage. Concerning the fluid phase F, it contains water and dissolved species due to the dissolution of CO₂ and of the solid minerals: $F = \{w, \alpha\} = \{H_2O, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Ca^{2+}, OH^-, \dots\}$. These notations will be useful in the thermodynamic analysis.

2.2. Cement paste as a saturated poroelastic medium

In this part, the mechanical behaviour of saturated cement paste is studied under the framework of non equilibrium thermodynamics. Indeed, as demonstrated by [12] and [13], such a framework is relevant because it allows the extension to porous media of the classic balance equations of continuum mechanics relative to mass, momentum, energy and entropy. The key points of this approach are recalled in the following paragraphs.

Let $n_i \times d\Omega_0$ be the number of moles of the species i present in an infinitesimal representative volume of the porous medium $d\Omega_0$ (i.e. n_i is the apparent molar density of species i) in the initial state. The isothermal Gibbs–Duhem equation assuming chemical equilibrium can be written relatively to the in-pore solution and to the carbonate crystal so that:

$$-\delta_C \frac{dp_C}{dt} + n_C^S \frac{d\mu_C^S}{dt} = 0 \quad (1)$$

$$-\varphi_F \frac{dp_F}{dt} + \sum_{i \in F} n_i \frac{d\mu_i}{dt} = 0 \quad (2)$$

where p_C and p_F are the pressures of the carbonate crystal and the in-pore fluid, respectively, and μ_C^S and $\mu_{i \in F}$ stand for the molar chemical potentials of calcite and aqueous species i of the fluid

phase respectively. In Eq. (2), the energy transmitted through the shear stress is neglected compared to that transmitted through the normal stress between carbonate crystals and solid matrix.

Let ϕ_0 be the initial porosity so that the initial pore volume inside $d\Omega_0$ is $\phi_0 \times d\Omega_0$. A distinction is made between the effective porosity and the overall porosity of the porous medium. The former, denoted ϕ_F , corresponds to the pore volume occupied by the in-pore fluid per unit volume of porous medium. The latter, denoted by ϕ , corresponds to the pore space per unit of initial volume of porous medium which is not occupied by the solid phase. The difference between these two porosities is denoted by δ_C . By definition, the volume $\delta_C \times d\Omega_0$ refers to the pore volume occupied by carbonate crystals inside $d\Omega_t$. This distinction is important in order to follow precisely the processes of dissolution and precipitation of the cement matrix and the calcite. These porosities are linked by the following relation:

$$\phi = \phi_F + \delta_C \quad (3)$$

When a cementitious material is submitted to the presence of CO_2 , it undergoes several variations on porosities. Some are due to chemical reactions, denoted ϕ_L for leaching of cement matrix and ϕ_P for calcite precipitation. The other variations of porosity are related to the deformation of the porous medium with φ_F and φ_C the deformation of the porosity filled, respectively, by fluid phase and by calcite phase. The porosities involved in Eq. (3) can thus be rewritten as follows:

$$\begin{aligned} \phi_F &= \phi_0 + \phi_L - \phi_P + \varphi_F \\ \delta_C &= \phi_P + \varphi_C \end{aligned} \quad (4)$$

Let $\boldsymbol{\varepsilon}$ be the overall infinitesimal strain tensor of the representative elementary volume and $\boldsymbol{\sigma}$ the overall stress tensor to which the considered system is subjected. $d\Omega_t$ being an open thermodynamic system, it will exchange during its evolution moles of species α with its surroundings. Finally, let us introduce ψ the free energy of the system. The first and second laws of thermodynamics combine to provide the isothermal Clausius–Duhem inequality related to the system in the form (see [12]):

$$\boldsymbol{\sigma} : \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} - \sum_{i \in F} \mu_i \operatorname{div} \mathbf{w}_i - \frac{d\psi}{dt} \geq 0 \quad (5)$$

where $\mathbf{w}_{i \in F}$ is the vector of molar transport of the aqueous species i . Thus, $-\operatorname{div} \mathbf{w}_{i \in F} d\Omega_t$ is the rate of moles of aqueous species i externally supplied to the infinitesimal porous element $d\Omega_t$ by its contiguous elements. Considering Fick's diffusion law and Darcy's law for the diffusive and advective transport of species i , the vector $\mathbf{w}_{i \in F}$ can be expressed as:

$$\mathbf{w}_{i \in F} = -d_{\text{eff}} \mathbf{grad} \left(\frac{n_{i \in F}}{\phi_F} \right) - n_{i \in F} \frac{\kappa}{\eta_{\text{vis}}} \mathbf{grad} p_F \quad (6)$$

with d_{eff} the effective diffusion coefficient, κ the intrinsic permeability, η_{vis} the dynamic viscosity of the fluid phase and $n_{i \in F}$ the number of moles of the species i per unit of overall volume. From Gibbs–Duhem equalities (1) and (2) and Clausius–Duhem inequality (5), assuming isothermal conditions, the constitutive equations of isotropic linear poroelasticity can be deduced (see [12] for more details):

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0 = \left(K - \frac{2}{3} G \right) (\varepsilon - \varepsilon_0) \mathbf{1} + 2G(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) - \sum_{k=F,C} b_K (p_k - p_{k,0}) \mathbf{1} \quad (7)$$

$$\varphi_J - \varphi_{J,0} = b_J(\varepsilon - \varepsilon_0) + \sum_{k=F,C} \frac{p_k - p_{k,0}}{N_{Jk}}; J = F, C \quad (8)$$

In Eqs. (7) and (8), $\varepsilon = \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})$ is the volumetric deformation, K and G are, respectively, the bulk modulus and the shear modulus of the empty porous solid, while b_J and N_{Jk} are, respectively, the generalized Biot coefficients and the generalized poroelastic coupling moduli.

Finally, to evaluate the failure risk of the well-bore cement, the classic Drucker–Prager criterion will be used *a posteriori* that is at the end of the poroelastic computation:

$$3\alpha\sigma + \beta\sqrt{J_2} - k \leq 0 \quad \text{with } \alpha = \frac{|R_c| - R_t}{|R_c| + R_t}, \beta = 1, \text{ and } k = 2 \frac{|R_c| \times R_t}{|R_c| + R_t} \quad (9)$$

where $\sigma = \text{tr}(\boldsymbol{\sigma})/3$ denotes the mean stress, J_2 the second invariant of the deviatoric stress while R_c and R_t are, respectively, the compressive strength and the tensile strength of the material studied.

The chemical reactions accounted for in this study will induce changes of porosity and of the mineral composition of the solid phase. A micromechanical approach will be used to assess these effects on the poroelastic properties of the porous medium. The details of these calculations are developed in the second part of this paper.

2.3. Chemo-poromechanical model

To highlight the coupling between the chemical reactions and the poromechanical behaviour, we express the overall mass conservation of the in-pore fluid in the following form:

$$\frac{1}{\rho_F} \frac{d(\phi_F \rho_F)}{dt} = \frac{1}{\rho_F} \sum_{i \in F} M_i \frac{dn_i}{dt} \quad (10)$$

Equation (10) simply expresses the fact that any variation in the total mass of in-pore fluid per unit of overall initial volume must be linked to the variations of the number of moles of the species it contains. Here, M_i and dn_i/dt are, respectively, the molar mass and the temporal variation of the apparent molar concentration of a fluid species i due to the molar transport of CO_2 as well as the chemical reactions occurring in the cement paste.

$$\frac{dn_{i \in F}}{dt} = -\text{div } \mathbf{w}_{i \in F} + \overset{\circ}{n}_{i \in F} \quad (11)$$

Similarly, the mass balance for a particular solid mineral, assuming that its molar transport is not significant, can be expressed as:

$$\frac{dn_{Mi}^S}{dt} = \overset{\circ}{n}_{Mi}^S \quad \text{and} \quad \frac{dn_C^S}{dt} = \overset{\circ}{n}_C^S \quad (12)$$

with $\overset{\circ}{n}_{i \in F}$, $\overset{\circ}{n}_{Mi}^S$ and $\overset{\circ}{n}_C^S$ the molar variations of dissolved species, solid minerals and carbonate crystals due to chemical reactions and $\mathbf{w}_{i \in F}$ the molar transport (see Eq. (6)).

We introduce the bulk modulus K_F of the in-pore fluid and the bulk modulus K_C of the carbonate crystals, ρ_C its density and p_C its pressure. γ_i represents the fluid density variation induced by the chemical composition changes. Under the assumption of no transmission of shear between calcite and cement matrix (see Eq. (2)), the variation of density of the fluid and the calcite under isothermal conditions can be written in the form:

$$\frac{1}{\rho_F} \frac{d\rho_F}{dt} = \frac{1}{K_F} \frac{dp_F}{dt} + \sum_{i \in F} \gamma_i \frac{dn_i}{dt} \quad \text{with} \quad \gamma_{i \in F} = \left[\rho_F \frac{d(1/\rho_F)}{dn_i} \right]_{p_F, n_{j \neq i}} \quad (13)$$

$$\frac{1}{\rho_C} \frac{d\rho_C}{dt} = \frac{1}{K_C} \frac{dp_C}{dt} \quad (14)$$

Moreover, the reaction of precipitation of calcium carbonates is assumed to be instantaneous because the kinetics of dissolution/precipitation is much faster than the diffusive transport of CO_2 in the liquid phase (cf [14]). This amounts to say that the thermodynamic equilibrium between dissolved species and carbonate crystals holds true at any time and in each infinitesimal representative volume. In other words, the chemical potential of carbonate crystals is equal to the sum of that of the dissolved species:

$$\mu_C = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + \mu_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (15)$$

Thanks to Eqs. (4), (10), (11) and (13) and assuming that reactions of precipitation occur under constant energy, the conservation of fluid mass can be expressed as follows:

$$\frac{\phi_F}{K_F} \frac{dp_F}{dt} + \frac{d\phi_F}{dt} = \sum_{R_i} \left(v_C^S + a_{2,R_i} v_{M_{2,R_i}}^S - a_{1,R_i} v_{M_{1,R_i}}^S + a_{\text{H}_2\text{O},R_i} v_{\text{H}_2\text{O},R_i}^F \right) \dot{\xi}_{R_i} + \text{div} \left(\frac{\kappa}{\eta_{\text{vis}}} \mathbf{grad} p_F \right) \quad (16)$$

where a_{j,R_i} is the stoichiometric coefficient of the solid mineral M_{j,R_i}^S in the reaction (Ri), with $j=1$ for a reactant and $j=2$ for a product in the same reaction and v_k is the molar volume of the calcite or the solid mineral M_{j,R_i}^S or water produced by the reaction (Ri).

In Eq. (16), four contributions to the variation of pore fluid pressure are distinguished. Indeed, an increase of in-pore fluid pressure can come from first a net fluid influx represented by the last term (Darcy's law), second a variation of pore volumes due to lixiviation or to precipitation and finally from a pore deformation (term $\frac{d\phi_F}{dt}$).

According to the assumptions related to reactions kinetics previously introduced, the advancement rate $\dot{\xi}_{R_i}$ of each reaction Ri can directly be estimated from the quantity of CO_2 supplied to the system by diffusion and advection:

$$\begin{cases} \left(\begin{array}{l} \dot{\xi}_{R_2} = 0, \dot{\xi}_{R_1} = X_R \\ \dot{\xi}_{R_2} = X_R, \dot{\xi}_{R_1} = 0 \end{array} \right) & \text{if } M_{1,R_1}^S > 0 \\ \left(\begin{array}{l} \dot{\xi}_{R_2} = X_R, \dot{\xi}_{R_1} = 0 \end{array} \right) & \text{if } M_{1,R_1}^S = 0 \text{ and } M_{1,R_2}^S > 0 \\ \left(\begin{array}{l} \dot{\xi}_{R_2} = 0, \dot{\xi}_{R_1} = 0 \end{array} \right) & \text{if } M_{1,R_1}^S = 0 \text{ and } M_{1,R_2}^S = 0 \\ \text{with } X_R = \text{div} \left(d_{\text{eff}} \mathbf{grad} \left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{\phi_F} \right) + n_{\text{CO}_2} \frac{\kappa}{\eta_{\text{vis}}} \mathbf{grad} p_F \right) \end{cases} \quad (17)$$

Finally, the variation of the molar quantity of CO_2 corresponds to the quantity brought by advection and diffusion minus the quantity consumed by chemical reactions:

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \text{div} \left(d_{\text{eff}} \mathbf{grad} \left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{\phi_F} \right) + n_{\text{CO}_2} \frac{\kappa}{\eta_{\text{vis}}} \mathbf{grad} p_F \right) - \sum_{R_i} \dot{\xi}_{R_i} \quad (18)$$

Equation (7) together with the momentum balance condition and Eqs. (16), (17) and (18) define the chemo-poromechanical model. Its implementation into a finite volume code is described in the following section.

3. NUMERICAL RESOLUTION

To solve the chemo-poromechanical problem, the proposed model has been implemented into an in-house research code. Poromechanical validation had been made for simple cases with no chemical couplings on the basis of analytical solutions. The cement paste studied here corresponds to a class G cement with a water-to-cement ratio equal to 0.44. This value is representative of cement pastes used by the petroleum industry for cementing production wells (see [15] and [16]). In this second part, we first expose the method used to estimate the poro-elastic moduli of the cement paste during the carbonation process. Then, the calculation of the other parameters of the model is made explicit. An overview of the main principles of the numerical code is finally exposed.

3.1. Homogenization of poroelastic properties of the porous cement paste

This part deals with the calculation by a homogenization technique of the poroelastic moduli of the cement paste during the dissolution/precipitation processes induced by its carbonation. Resorting to upscaling methods is suitable in this study because the chemical reactions induce significant changes of the microstructure of the solid skeleton (dissolution/precipitation phenomena). Since we are interested in the mechanical behaviour of the geomaterials, this approach will provide a physically sound assessment of the chemically induced alterations of the elastic properties of the cement paste.

The theoretical framework of the homogenization method used in this study is that presented by [17]. In [17–19], a micromechanics analysis of the cement paste and cement mortar is performed to predict the properties of these materials with a given micro and macro-structure. A micro-structural analysis of the C – S – H accounting for their high or low densities is developed. Nevertheless, in the present study, a simplified approach is adopted and only the macro-structure of the cement paste (including solely the capillary porosity) is considered.

Here, all components (including CH, C – S – H, calcite, hydrated silicates and chemically inert phases) have to be considered in the homogenization analysis as regard to their mechanical contribution to the overall stiffness. A mineralogical study has been carried out at the geochemistry laboratory of INPL (Nancy, France) on healthy cement paste samples. This study provides the values of the volumetric proportions of each mineral before carbonation. These values are presented in Table I together with the corresponding bulk and shear moduli found in the literature.

The principle of the homogenization technique is to derive the properties of a fictitious homogeneous media which behaves globally the same way as the real heterogeneous body accounting for the pertinent physics at a lower scale. It is then possible to replace this complex heterogeneous media by the fictitious homogenized media. An Eshelbian morphology for the cement paste (see Figure 1) is assumed, that is to say a spherical inclusion embedded in a reference media. We also consider the isotropy of the local and reference media. A self-consistent scheme is chosen for the homogenization step. The reference medium is consequently the homogenized medium (i.e. the fictitious homogenized medium). The self-consistent scheme is suitable for material whose phases are dispersed in the considered reference volume and when none of these phases plays any specific morphological role. Under these assumptions, we can estimate the poroelastic parameters (bulk and shear moduli, Biot coefficient and Biot skeleton modulus) of the cement paste as a homogenized medium by using the simplified following relations:

$$K_d^{\text{hom}} = \sum_r f_r k_r A_r^v \quad ; \quad G_d^{\text{hom}} = \sum_r f_r g_r A_r^d \quad (19)$$

$$b^{\text{hom}} = 1 - \sum_r f_r A_r^v \quad ; \quad \frac{1}{N^{\text{hom}}} = \sum_r f_r \frac{1 - A_r^v}{k_r} \quad (20)$$

In Eqs. (19) and (20), f_r is the volumetric proportion of the phase r , k_r and g_r are the elastic parameters of the solids r and A_r^v and A_r^d are the volumetric and deviatoric strain localization coefficients (see [16], [17] and [20] for more details).

Table I. Parameters used in the homogenization model (from [18], [25] and [26]).

Inclusion	Volumetric proportion		Bulk modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)
	Notation	Initial value		
Porosity	ϕ	0.28		
CH	f_{ch}	0.20	33.0	14.5
CSH	f_{csh}	0.27	25.0	18.4
Lixiviated CSH	f_{cshl}	0	5.1	3.2
Aluminates (ettringite)	f_{al}	0.25	27.0	9.5
Calcite $CaCO_3$	f_{cc}	0	69.0	37.4

Thanks to this homogenization method and a local iterative process included in the numerical code, poro-elastic parameters of the cement paste can be estimated at any time during the carbonation process.

3.2. Main parameters and numerical resolution

To simulate a cement well-bore drilled into a deep reservoir at a post- CO_2 -injection stage, the chemoporo-mechanical model with appropriate boundary conditions has been implemented in a finite volume code. At any time, the porous medium is saturated by a single liquid phase, possibly containing dissolved CO_2 .

In this study, a simplified geometry is considered by assuming axisymmetric conditions under plane strains in the axial direction. Thus, the different unknowns only depend on the radial space variable (distance to the well axis) and time. Under the assumption of an isotropic material, the strain and stress tensors are diagonal. According to [21], the effects of porosity changes on the intrinsic permeability κ (in m^2) of this type of cement paste can be captured through the Eq. (21):

$$\kappa = 1.2 \left(\frac{\phi_F}{0.26} \right)^{11} \cdot 10^{-19} \quad (21)$$

The diffusion coefficient d_{eff} (in $m^2.s^{-1}$) is also assumed [14] to be a function of the porosity and is defined by:

$$d_{eff} = 100 \exp(9.95 \phi_F - 29.08) \quad (22)$$

Values used in this study for the initial porosity, the bulk modulus of the pore fluid, the molar volumes of minerals and water and the parameters used for the Drucker–Prager criterion are summarized in Tables II and III.

Concerning the initial mineral composition, the hydrated cement paste considered here is composed of 20% of Portlandite, 27% of $C-S-H_{1.6}$ and 25% of inert components such as aluminates (volume fractions) with an initial porosity of 28%. It should be noted that the calcite phase that precipitates during the carbonation process may eventually dissolve, depending on the CO_2 concentration and

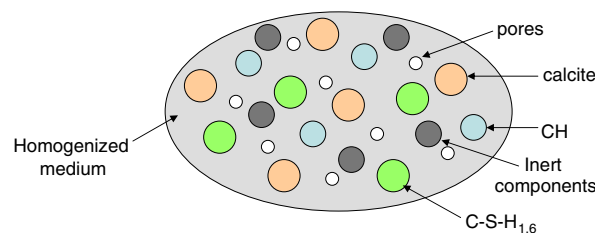


Figure 1. Representation of the cement paste REV.

Table II. Material parameters.

ϕ_0	$d_0 [m^2.s^{-1}]$	$\kappa_0 [m^2]$	$\eta_{vis} [MPa.s]$	$K_F [MPa]$	$R_c [MPa]$	$R_t [MPa]$
0.28	$4.65 \cdot 10^{-10}$	$5.79 \cdot 10^{-19}$	$0.5 \cdot 10^{-9}$	2200	−45	4.5

Table III. Molar volumes $[cm^3.mol^{-1}]$.

v_{CH}^S	$v_{C-S-H_{1.6}}^S$	$v_{CaCO_3}^S$	$v_{SiO_2(H_2O)_{0.5}}^S$	$v_{H_2O}^F$
33.1	84.7	36.9	31	18.25

pH value (see [7]). Nevertheless and according to experimental observations reported by [3], we do not take into account this possibility in the short-term simulations presented in this study.

The choice of a finite volume code is relevant in the case of reactive transport problems and dissolution/precipitation phenomena. Experiments performed by [3] and [5] show a quite steep separation between the carbonated and healthy parts of the cement paste samples exposed to a CO_2 -rich fluid. Moreover, this front remains sharp during the carbonation process. As a consequence, it can reasonably be assumed that a sharp carbonation front exists at any time in the sample. According to [14] and [22], finite volume spatial discretization is particularly appropriate for this kind of reactive transport problems because it ensures the mass conservation between each control volume and the numerical scheme stays relatively stable despite the sharp dissolution/precipitation fronts, without numerical instability or convergence problems. In the finite volume method, the modelled domain is discretized into a given number of control volumes associated to central nodes and interfaces. We choose to keep a constant radial step between nodes of volumes and thus between interfaces for the cement part, whereas for the caprock domain (present in order to fix realistic mechanical boundary conditions), a geometrical progression is used for the space discretization. This choice leads to divide the domain of the cement paste in 100 control volumes and in 49 volumes for the caprock part. The unknowns of the problem are the fluid pressure, the advancement rate of reaction, the CO_2 concentration and the displacements. Their values are computed at the nodes (and are thus constant per control volume). To fix the boundary conditions, two half-control volumes are added at the boundaries of the structure. The physical domain modelled includes the cement layer of the well and the surrounding caprock which is assumed here chemically inert. The metallic casing is not explicitly modelled. Only its effects are accounted for by imposing adequate hydro-mechanical boundary conditions (see section 3). In our in-house code, an implicit Euler scheme is used for the time discretization. The Newton–Raphson method is used to solve numerically the problem. Furthermore, with the hypothesis of the sharp carbonation front, we impose that for a given control volume, any incoming CO_2 must react with all the reactants in presence before the excess amount can enter the next control volume.

Finally, we assume that the carbonate minerals precipitate on pore walls of the cement matrix and stick to the solid matrix. Under this assumption interfacial effects can be neglected in the mechanical equilibrium between calcite and the pore fluid so that $p_C = p_F$.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Statement of the problem

Initial and boundary conditions are now made explicit. The cement well is modelled as a cylindrical domain with an internal radius of 0.089 m, an external radius of 0.108 m and a unit height. We are interested in the effects of a leakage of gas by dissolution in water at the interface between the caprock and the cement well seen as a preferential path (see [23] and [24]). Hence, CO_2 will be assumed to enter the cement paste at its outer surface and migrates towards the inner surface. We

consider a uniform fluid pressure of 10 MPa at the beginning, which roughly corresponds to the fluid pressure at around 1000 m depth in the post-injection stage.

The focus of our analysis being the effects and consequences of the chemo-mechanical couplings inside the cement paste, the caprock is simply modelled as a chemically inert, poro-elastic material. Before drilling the well, the caprock is assumed to be in a state of homogeneous and isotropic stress of 25 MPa. To take into account the well drilling and the well cementation, a partial deconfinement of 50% at the inner surface of the cement well is assumed. This new stress field becomes the reference state for the calculation of the displacements. At this new initial state, null displacement ($u_r=0$) and strains ($\varepsilon_r=\varepsilon_\theta=0$) are supposed at all material points under the assumption of non-shrinking and impermeable casing.

In addition, the cement paste is initially intact and does not contain any carbonate mineral before the injection of CO_2 . The in-pore water does not contain any dissolved CO_2 and is subjected to a uniform pressure of 10 MPa at the initial state. To model a CO_2 -rich fluid leakage between the caprock and the cement paste, we assume at all time drained conditions at this interface. A fluid pressure of 10 MPa is thus imposed in this region. With the arrival of CO_2 -rich fluid, a carbon dioxide concentration corresponding to the saturated concentration of CO_2 in water is also fixed. At the inner surface of the cement paste, in order to account for the metallic casing, an impermeable boundary is assumed (no flow of any species). Finally, concerning the mechanical problem, we choose to apply a constant compressive radial stress of 25 MPa at the external surface of the caprock (representing a boundary condition far from the well) and null displacements on the internal surface of the cement well. Figure 2 summarizes boundary conditions imposed on the studied structure.

4.2. Results

Selected numerical results are now presented. The behaviour of the caprock and the cement well during 180 days has been computed. Only the results concerning the cement part are presented here. An influx of CO_2 is imposed at the cement–caprock interface (at $r = r_{\text{ext}} = 0.108 \text{ m}$). Figure 3 shows the spatial distribution of the volumetric proportions of each mineral species after 10 days of exposure and 40 days of exposure. In the figure, ‘other minerals’ refer to the aluminates which are chemically inert and the hydrated silicates which are formed after the complete decalcification of the C – S – H by the carbonation process. After 10 days of exposure to CO_2 -rich fluid, 6.4 mm of the sample are fully carbonated. Such a carbonation depth is realistic in front of the experimental results of [3]. The carbonated zone, located between $r = 0.1080 \text{ m}$ and $r = 0.1016 \text{ m}$ does not contain CH and C – S – H anymore and is only composed of calcite, hydrated amorphous silica and the other inert components. In the adjacent volume between $r = 0.1016 \text{ m}$ and $r = 0.1004 \text{ m}$, CH and C – S – H are disappearing whereas calcite and silica are being generated. The dissolution/precipitation front is located inside this volume. By comparing Figure 3(a) and Figure 3(b), we can observe the advancement of the carbonation front through the well and that this front, in consistency with our assumptions, remains sharp. From Figure 4, the cement well will be fully carbonated after 70 days

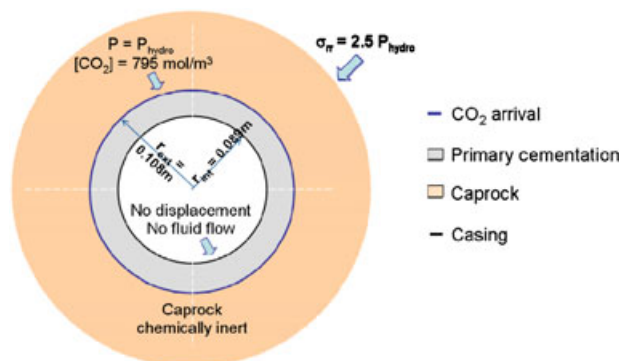


Figure 2. Boundary conditions.

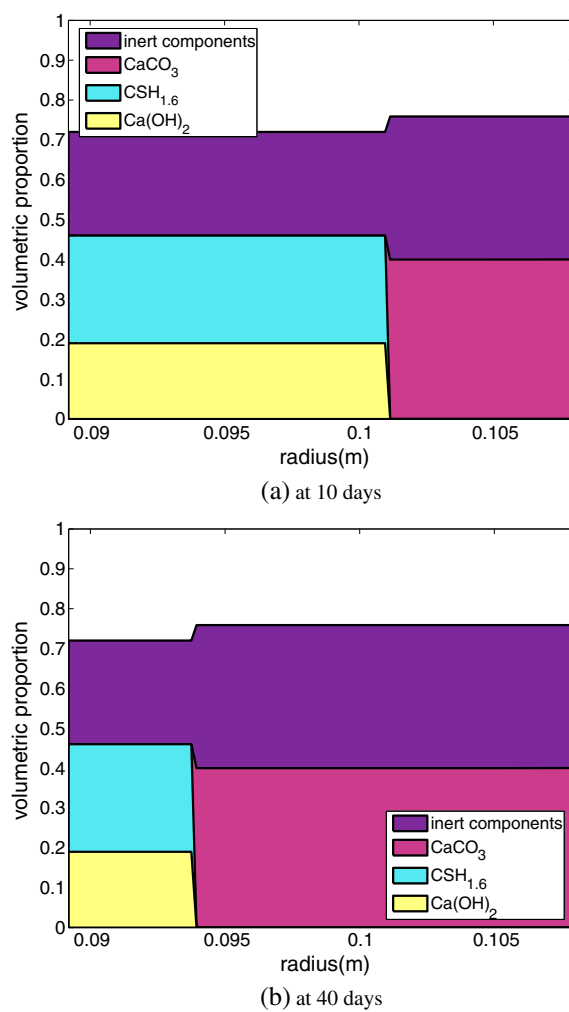


Figure 3. Spatial repartition of molar quantities of the CH, C-S-H and CaCO_3 under CO_2 injection at different times.

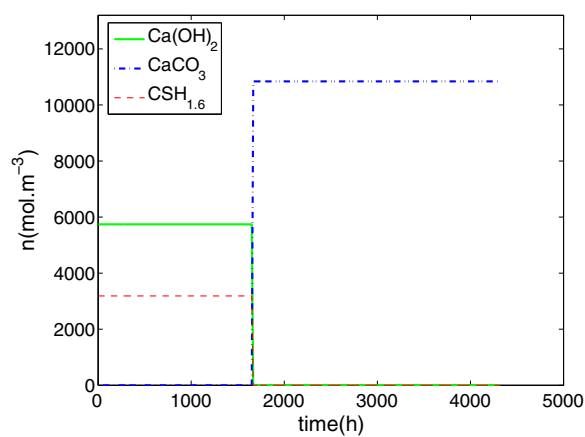


Figure 4. Evolutions of molar quantities of the CH, C-S-H and CaCO_3 under CO_2 injection according to time in $r = r_{\text{int}}$.

of carbon exposure. These modifications of composition of the cement matrix induce evolutions of its porosity. Figure 5 shows how the chemical reactions affect the fluid porosity ϕ_F of the cement paste during the carbonation. As a consequence of the incoming of CO_2 , the cement matrix is partially dissolved, followed by the precipitation of new minerals. Thus, the supply of CO_2 mass and the formation of calcite and hydrated silicates decrease the porosity of the cement paste, from 28% to 24.1%. The loss of porosity is also observable in Figure 3 where we can see that new minerals occupy more space than CH and C – S – H. This reduction of porosity leads to, as seen from Eqs. (21) and (22), an alteration of the transport properties of the cement paste such as an effective decrease of the permeability which is divided by 5 (see Figure 6) and of the diffusivity coefficient of the CO_2 in water which is divided by 1.5 in altered zones. Furthermore, as a consequence of the decrease of the fluid porosity due to formation of carbonate minerals, fluid pressure increases and cannot be immediately dissipated because of the reduced permeability of the cement paste.

From Figure 7, we can see an interior zone of higher fluid pressure bounded by the carbonation front. This overpressure has its origin in the impermeable boundary conditions imposed at the inner surface (casing) and in the carbonation mechanism because carbonation reaction produces water (see Eqs. R1 and R2) whose pressure cannot be instantaneously dissipated because of the decrease of porosity and permeability. The associated pressure gradient induces a water flow directed towards

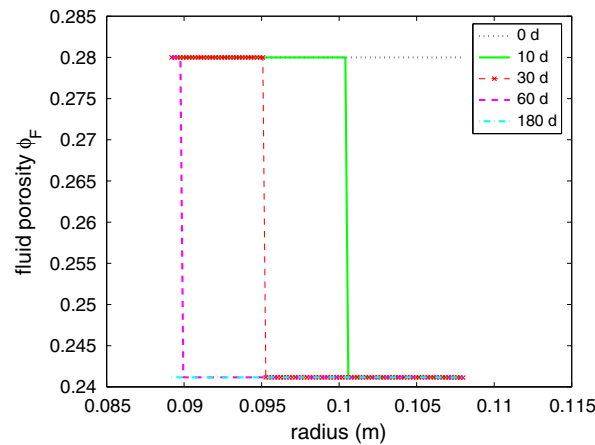


Figure 5. Spatial evolution of the porosity in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

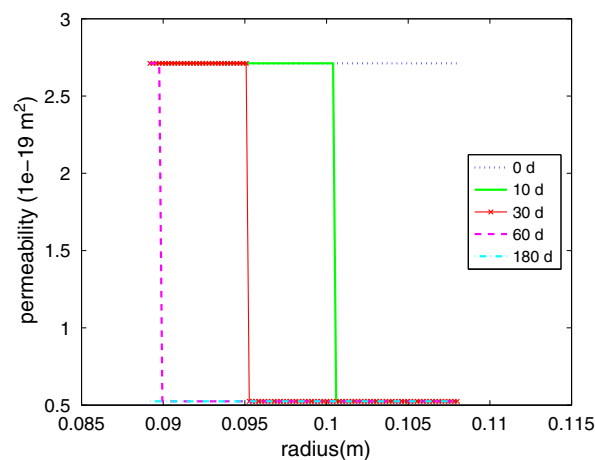


Figure 6. Spatial evolution of the permeability in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

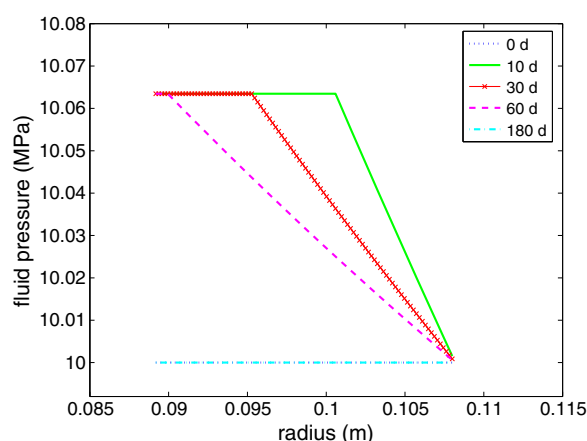


Figure 7. Spatial evolution of the fluid pressure in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

the external surface of the cement well. These results emphasize the couplings between transport phenomena and chemical processes.

Additionally, the carbonation mechanisms involve also the alteration of the mechanical properties. Indeed, as can be seen in Figure 8, the bulk modulus is divided by 1.5, from 7.7 GPa to 5.3 GPa, and the shear modulus, initially equal to 3.7 GPa is reduced to about 2.8 GPa at the final state. The cement matrix is consequently degraded. This highlights a potential risk for the durability and safety of CO_2 storage.

Finally, in spite of the alteration of the elastic moduli, radial displacements are low (about 6.10^{-5} mm at the external surface of the cement) (see Figure 9). It can be seen that the carbonation process leads to a small swelling of the cement well under the prescribed boundary conditions. Figure 10 shows the radial dilatation along the cement paste layer and an increase of radial deformations at the carbonation front. Figures 11 and 12 show the distribution of radial stress and *a posteriori* calculated Drucker–Prager yield criterion. For the case under study, taking into account the plastic behaviour of the material is not relevant. It should be noted that in some situations, a risk of damage can be expected, as shown by experimental results presented in [3].

To show the influence of initial porosity and transport properties on the risk of damage, simulations with a lower initial porosity and a lower initial ratio κ/d_{eff} were performed.

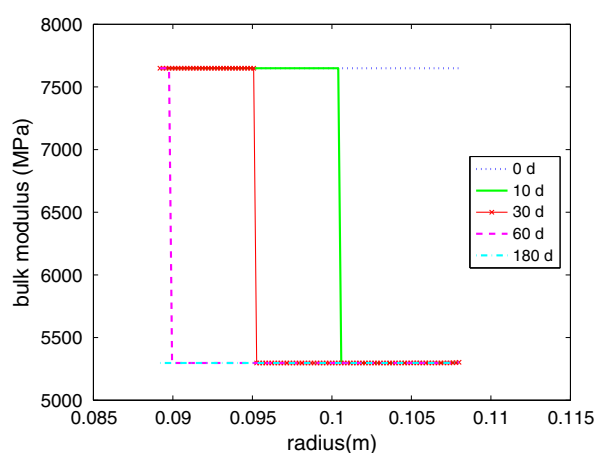


Figure 8. Spatial evolution of the bulk modulus in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

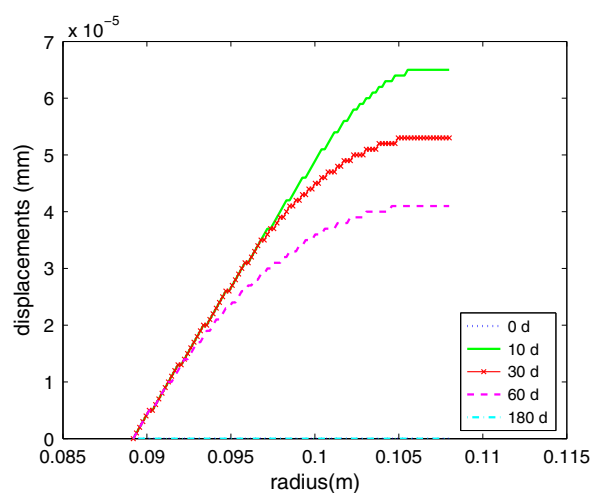


Figure 9. Spatial evolution of the displacements in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

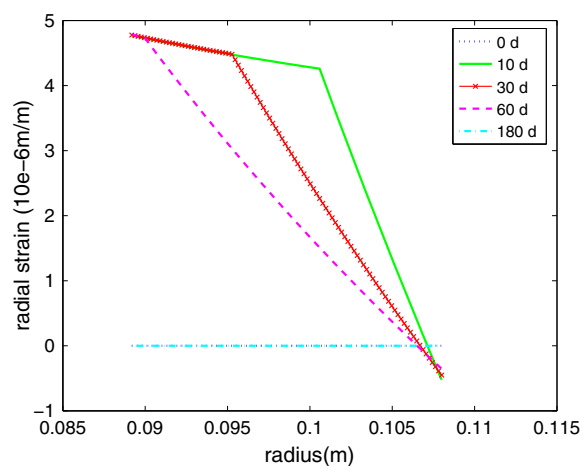


Figure 10. Spatial evolution of the radial strains in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

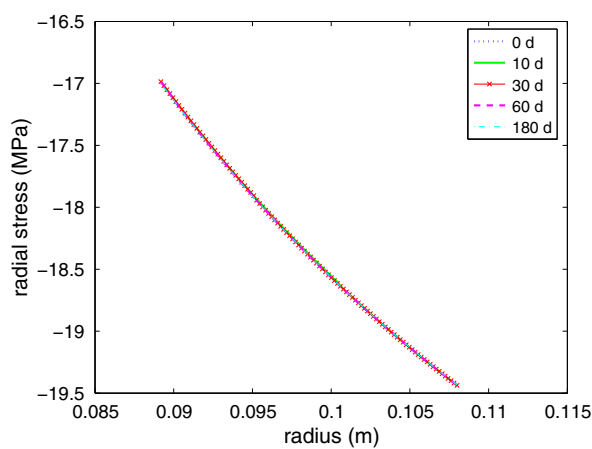


Figure 11. Spatial evolution of the radial stress in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

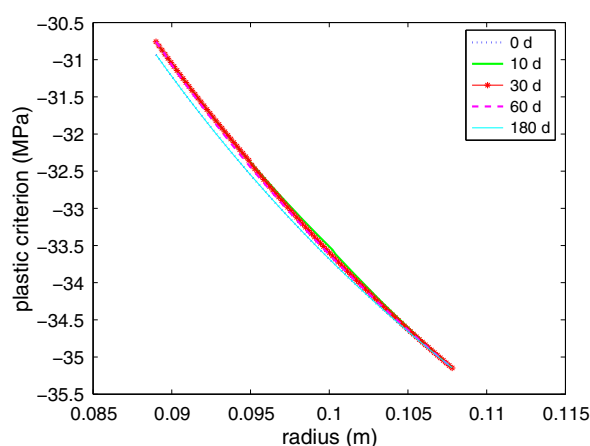


Figure 12. Spatial evolution of the yield criterion in the cement sample during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

In the first parametric study, we choose to impose an initial ratio κ/d_{eff} lower than in the reference case with a ratio divided by 10 and an initial porosity of 28%. In this case, we first note that chemical reactions are strongly faster and that the cement paste is fully carbonated after 7 days of CO_2 exposure. Moreover, the plateau of the fluid pressure generated by the carbonation process is a little bit higher than in the reference case, with a maximum of 10.6 MPa instead of 10.06 MPa in the reference case. Finally, the yield criterion (see Figure 13) increases at each carbonation front. These results are explained by the fact that, with a higher initial diffusive coefficient than in the reference case, the propagation of the carbon dioxide in the medium, mainly governed by diffusive transport in our study, is accelerated. Furthermore, an increase of the reaction rate (this latter being limited by the CO_2 supply with our assumptions) implies an increase of the production of water. Thus, water produced by chemical reactions needs much time to be evacuated into the porous medium.

In the second parametric study, the initial porosity is fixed to 18% instead of 28% in the reference case presented previously. With this low initial porosity, the cement matrix tends to be very altered by the carbonation mechanisms. Figure 14, representing the fluid pressure generated in the cement matrix at some times, shows that the overpressure increases significantly between the carbonation front and the casing. It is explained by the fact that a decrease of the initial porosity value is accompanied by an increase of the volume of reactive species in the representative element volume and an initial

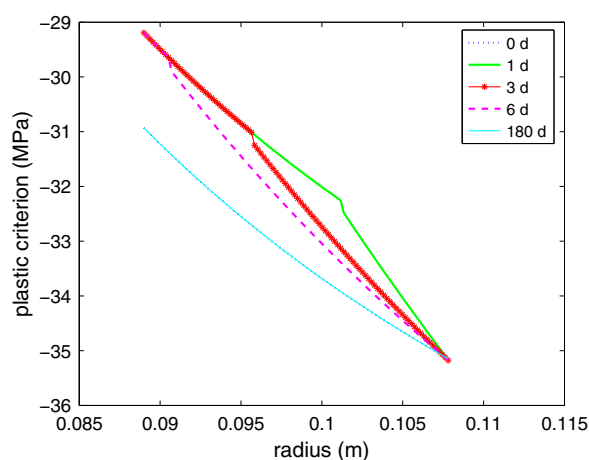


Figure 13. Spatial evolution of the yield criterion in a cement sample with $d_0 = 4.65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ during 180 days of exposure to the CO_2 at several times.

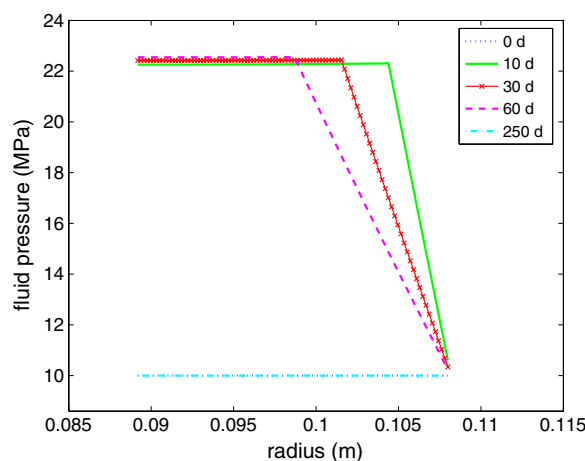


Figure 14. Spatial evolution of in-pore fluid pressure during 250 days of CO₂ exposure with an initial porosity of 18%.

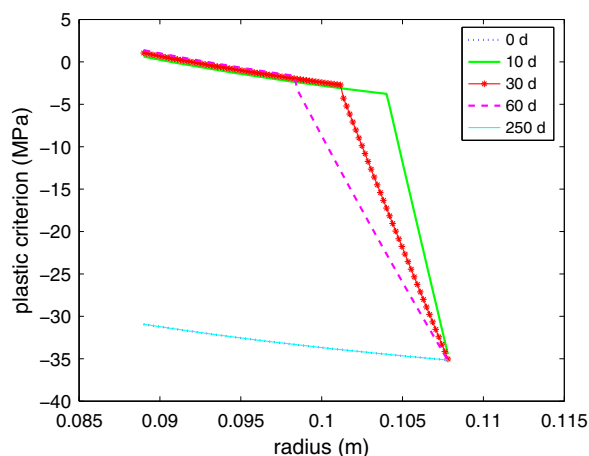


Figure 15. Spatial evolution of the yield criterion during 250 days of CO₂ exposure with an initial porosity of 18%.

value of κ/d_{eff} (which is linked to porosity) approximately divided by 10. The carbonation process thus involves an increase of the quantity of produced water, itself produced more rapidly because of the reduce value of the κ/d_{eff} ratio. This overpressure involves a very high increase of the Drucker–Prager criterion values (see Figure 15) which shows that in these conditions, non reversible deformations are expected. In this case, the cement well could be heavily altered.

5. CONCLUSION

In this study, a chemo-poromechanical model applied to carbon dioxide exposure of cement wells has been presented. The model has been implemented in an in-house finite volume code to predict the behaviour of the cement paste under a possible carbon dioxide leakage through the interface between the caprock and the cement well. This code solves in a fully coupled manner the chemo-poromechanical problem being studied. A self-consistent scheme has been used to obtain homogenized mechanical properties and to assess the alteration of mechanical moduli by taking into account calcite and other minerals produced during the carbonation process. Transport properties

and elastic parameters of the medium are altered by the carbonation process. The carbonation effects are low, but we have to keep in mind that the study is under the assumption of local equilibrium. Therefore, high decrease of porosity, high over pressurization or significant decrease of elastic modulus cannot be observed in these simulations. But yet, an appreciable amount of porosity decrease and elastic parameters alteration had to be noticed.

To finish with, a parameter study has shown the importance of the choice of the initial parameters and thus that correctly formulated cement pastes have to be used to ensure well integrity. Furthermore, the couplings between the chemical effects, the transport and the mechanics are highlighted and show the complexity of the carbon storage issue. To assess the safety of the storage, damage risk through the calculation of a plastic or damage criterion is necessary.

It is worth noting that the modelling framework proposed in the present study could be extended to model the chemo-poromechanical of the reservoir rock and the caprock when subjected to the presence of an acid fluid (CO_2 -rich brine). In such a case, the chemical reactions would have to be updated, but the general methodology would still be applicable.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by French Research National Agency (ANR) through Captage et stockage du CO_2 program (project INTERFACE n° ANR-08-PCO2-006). The authors wish to thank Frédéric Wertz (BRGM, Orléans, France) for the interesting discussions on his geo-chemical simulations performed using TOUGHREACT.

REFERENCES

- Carey JW, Wigand M, Chipera SJ, WoldeGabriel G, Pawar R, Lichtner PC, Wehner SC, Raines MA, Guthrie GD Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO_2 exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007; **1**(1):75–85. ISSN 1750-5836. doi: 10.1016/S1750-5836(06)00004-1. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-8.
- Duguid A, Scherer GW. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010; **4**(3):546–560. ISSN 1750-5836. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.11.001.
- Fabbri A, Corvisier J, Schubnel A, Brunet F, Goffé B, Rimmele G, Barlet-Gouédard V. Effect of carbonation on the hydro-mechanical properties of portland cements. *Cement and Concrete Research* 2009; **39**(12):1156–1163. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.028.
- Bemer E, Lombard JM. From injectivity to integrity studies of CO_2 geological storage. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'Institut Français du Pétrole* 2009; **65**(3):445–459.
- Corvisier J, Brunet F, Fabbri A, Bernard S, Findling N, Rimmele G, Barlet-Gouédard V, Beyssac O, Goffe B. Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated portland-cement cores. *European Journal of Mineralogy* 2010; **22**(1):63.
- Thiery M. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons. PhD thesis, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2005.
- Huet BM, Prevost JH, Scherer GW. Quantitative reactive transport modeling of portland cement in CO_2 -saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010; **4**(3):561–574. ISSN 1750-5836. doi: DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.11.003.
- Fabbri A, Jacquemet N, Seyedi DM. A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO_2 geological storage conditions. *Cement and Concrete Research* 2012; **42**(1):8–19. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.07.002.
- Jacquemet N, Pironon J, Saint-Marc J. Mineralogical changes of a well cement in various H_2S - CO_2 -(brine) fluids at high pressure and temperature. *Environmental Science and Technology* 2008; **42**(1):282–288.
- Xu T, Sonnenthal E, Spycher N, Pruess K. TOUGHREACT - a simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO_2 geological sequestration. *Computers & Geosciences* 2006; **32**(2):145–165. ISSN 0098-3004. doi: 10.1016/j.cageo.2005.06.014.
- Wertz F, Gherardi F, Blanc P, Bader A-G, Fabbri A. Cement CO_2 - alteration propagation at the well-caprock-reservoir interface and influence of diffusion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013; **12**:9–17. ISSN 1750-5836. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.10.019.
- Coussy O. *Poromechanics*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004.
- Coussy O. *Mechanics and physics of porous solids*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2010.
- Mainguy M. Modèles de diffusion non linéaires en milieux poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires. PhD thesis, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1999.
- Neuville N, Lecolier E, Aouad G, Rivereau A, Damidot D. Effect of curing conditions on oilwell cement paste behaviour during leaching: Experimental and modelling approaches. *Comptes Rendus Chimie* 2009; **12** (3-4):511–520.

16. Ghabezloo S. Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 2010; **40**(8):1197–1210. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.016.
17. Ulm F, Constantinides G, Heukamp F. Is concrete a poromechanics materials? - a multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and Structures* 2004; **37**:43–58. ISSN 1359-5997. doi: 10.1007/BF02481626.
18. Constantinides G, Ulm F-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research* 2004; **34**(1):67–80. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00230-8.
19. Ghabezloo S. Effect of the variations of clinker composition on the poroelastic properties of hardened class G cement paste. *Cement and Concrete Research* 2011; **41**(8):920–922. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.022.
20. Dormieux L, Kondo D, Ulm F-J. *Microporomechanics*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2006.
21. Ghabezloo S. Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier. PhD thesis, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2008.
22. Eymard R, Gallouet T, Herbin R. Finite volume methods. In *Solution of Equation in R^n (Part 3), Techniques of Scientific Computing (Part 3), volume 7 of Handbook of Numerical Analysis*, Ciarlet PG, Lions JL, (eds.). Elsevier, 2000; 713–1018. doi: 10.1016/S1570-8659(00)07005-8.
23. Celia MA, Bachu S, Nordbotten JM, Gasda SE, Dahle HK. Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, Wilson M, Morris T, Gale J, Thambimuthu K, (eds.). Elsevier Science Ltd, Oxford, 2005; 663–671. ISBN 978-0-08-044704-9. doi: 10.1016/B978-008044704-9/50067-7.
24. Damen K, Faaij A, Turkenburg W. Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage - overview of mechanisms and current knowledge. *Climatic Change* 2006; **74**(1):289–318. ISSN 0165-0009.
25. Speziale S, Jiang F, Mao Z, Monteiro PJM, Wenk H-R, Duffy TS, Schilling FR. Single-crystal elastic constants of natural ettringite. *Cement and Concrete Research* 2008; **38**(7):885–889. ISSN 0008-8846. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.02.004.
26. Abou-Chakra Guéry A, Cormery F, Shao J-F, Kondo D. A comparative micromechanical analysis of the effective properties of a geomaterial: Effect of mineralogical compositions. *Computers and Geotechnics* 2010; **37**(5):585–593. ISSN 0266-352X. doi: 10.1016/j.compgeo.2010.02.008.

Chapitre 3

Modèle HCM 2D et Méthode des Éléments Finis

Sommaire

3.1	Formulation forte du problème	77
3.1.1	Synthèse des équations du problème global	77
3.1.2	Endommagement isotrope	79
	Mécanique de l'endommagement et endommagement isotrope	80
	Principe de la contrainte endommagée	81
	Critère d'endommagement	82
	Évolution de l'endommagement	84
3.1.3	Conditions aux limites	85
3.1.4	Conditions initiales	86
3.2	Formulation variationnelle du problème	86
3.2.1	Principe des travaux virtuels pour le champ de déplacements	87
3.2.2	Principe des travaux virtuels pour le champ de pressions	87
3.2.3	Principe des travaux virtuels pour le champ des concentrations	88
3.2.4	Principe des travaux virtuels pour le champ des avancements de réaction	88
3.2.5	Synthèse pour le problème global	89
3.3	Discretisations spatiale et temporelle	90
3.3.1	Discretisation spatiale	90
3.3.2	Discretisation temporelle	93
	Discretisation par la θ -méthode	93
	Conditions de stabilité numérique	94

La méthode des éléments finis constitue actuellement l'une des méthodes numériques les plus utilisées pour la résolution approchée de problèmes aux limites en mécanique (mécanique des solides, des fluides, thermodynamique, etc.). Associée à l'émergence d'outils informatiques très performants, elle permet de résoudre de nombreux problèmes complexes pouvant coupler plusieurs phénomènes physiques (mécanique, hydraulique, thermique), chimiques voire biologiques. La complexité de ces problèmes peut concerner tant des systèmes stationnaires ou transitoires que des phénomènes linéaires ou non-linéaires dans le cadre de géométries 1D, 2D et 3D. Tout l'intérêt de la méthode réside dans la simplification des équations aux dérivées partielles vers des équations algébriques pour résoudre le problème modélisé.

Nous avons choisi de poursuivre notre étude dans l'objectif de développer notre modèle constitutif avec la méthode des éléments finis. Dans des problèmes de consolidation, cette méthode s'avère plus robuste que les volumes finis, surtout lorsque les degrés d'interpolation des inconnues mécaniques sont supérieurs à ceux des inconnues hydriques. Pour la partie de notre modèle relative au transport réactif, bien que la méthode des volumes finis soit parfaitement adaptée dans ce contexte, nous tenterons de développer un modèle numérique stable et satisfaisant pour la résolution complète de notre problème couplé HCM.

La méthode des éléments finis permet de construire une approximation simple des inconnues pour transformer ces équations continues en un système d'équations de dimension finie, que l'on peut écrire schématiquement sous la forme suivante :

$$[\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{u}] = [\mathbf{b}] \quad (3.1)$$

où $[\mathbf{u}]$ est le vecteur des inconnues, $[\mathbf{A}]$ une matrice et $[\mathbf{b}]$ un vecteur.

Dans un premier temps, les équations aux dérivées partielles sont transformées en une formulation intégrale (ou formulation forte du problème). Souvent, cette première forme intégrale est modifiée (affaiblie) en utilisant le théorème de Green-Ostrogradski. On obtient alors une formulation dite faible.

La solution approchée est cherchée comme combinaison linéaire de fonctions données. Ces fonctions doivent être simples mais assez générales pour pouvoir approcher au mieux la solution. Elles doivent notamment permettre de générer un espace de dimension finie qui soit aussi proche que l'on veut de l'espace de fonctions dans lequel se trouve la solution.

L'originalité de la méthode des éléments finis est de prendre comme fonctions d'approximation des polynômes qui sont nuls sur presque tout le domaine, et participent donc au calcul seulement au voisinage d'un point particulier : sur un élément du domaine, les fonctions d'interpolation associées à un nœud n'appartenant pas à l'élément sont identiquement nulles. Ainsi, la matrice $[\mathbf{A}]$ est très creuse, ne contenant que les termes d'interaction entre nœuds voisins, ce qui réduit le temps de calcul et la place mémoire nécessaire au stockage. De plus, la matrice $[\mathbf{A}]$ et le vecteur $[\mathbf{b}]$ peuvent être construits par assemblage de matrices et vecteurs élémentaires, calculés localement.

Les champs inconnus sont approximés à ces nœuds et la solution du problème correspond à celle minimisant l'énergie du système étudié.

L'aspect répétitif de la méthode a largement contribué à son succès. Les lecteurs souhaitant approfondir leurs connaissances sur la méthode des éléments finis se reporteront à (Dhatt and Touzot, 1984), (Bathe, 1996), (Lewis and Schrefler, 1998) ou encore (Zienkiewicz et al., 2005).

Dans la première partie de ce chapitre, la formulation du problème global à résoudre est présentée avant d'établir sa formulation variationnelle. Sont ensuite exposées les discrétisations spatiales et temporelles du problème afin de le résoudre numériquement.

3.1 Formulation forte du problème

Cette première partie porte sur la synthèse des équations du problème, des conditions aux limites et des conditions initiales afin d'explicitier la formulation du problème global.

3.1.1 Synthèse des équations du problème global

On considère un milieu poreux Ω , continu, évoluant sur un intervalle de temps donné $[0, T]$. Ce milieu est régi par une loi de comportement poro-élastique écrite en contraintes totales. Les actions mécaniques à distance sont ici négligées. Le milieu est ainsi soumis à des actions mécaniques et hydrauliques en surface, des contraintes cinématiques et de pression, ainsi qu'à des réactions chimiques. L'objectif est de déterminer, en tout point de Ω et à tout instant t dans l'intervalle de temps considéré, les champs de déplacements, pression de fluide saturant le réseau poreux, concentration en CO_2 et avancement de réaction.

Les hypothèses retenues dans le chapitre précédent sont ici conservées. Pour rappel succinct de celles-ci, la gravité est négligée, les cristaux de carbonates et les espèces chimiques dissoutes dans le fluide sont considérés en équilibre, *i.e.* $p_C = p_f$, le cadre des petites perturbations du squelette ainsi que l'équilibre chimique sont respectés.

Compte-tenu de ces hypothèses, les variables considérées sont le déplacement du squelette, la pression de la phase fluide et la concentration en CO_2 , auxquelles s'ajoute l'avancement de réaction ξ . De plus, l'hypothèse des petites transformations étant considérée, l'écriture lagrangienne des équations sera considérée, et notamment la porosité lagrangienne.

Le problème à résoudre est régi par quatre équations, à savoir l'équilibre mécanique, la conservation de la masse d'eau et la conservation de la masse de CO_2 , ainsi que par la condition sur l'avancement de réaction et la symétrie du tenseur des contraintes totales. Les quatre inconnues sont les suivantes :

- le vecteur déplacement du squelette, \mathbf{u} ,
- la pression du fluide, p_f ,
- la concentration en CO_2 , c_{CO_2} ,
- l'avancement de réaction, ξ .

La contrainte effective, vue au chapitre 1, à l'équation (1.121), peut s'écrire par :

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} + \pi \mathbf{1} \quad (3.2)$$

Ainsi, l'équilibre mécanique utilisé dans la formulation du problème global ci-après (Eq. (3.5)) peut aussi se traduire, de par la définition de la contrainte effective (Eq. (3.2)), par l'équation suivante :

$$\operatorname{div}\left(\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t}-\frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1}\right)=0 \quad (3.3)$$

Trouver $\mathbf{u} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}^3$, $p_F : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$, $n_{CO_2} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ et $\xi : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ tels que :

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}) &= \mathbf{0} \\
\frac{\phi_F}{K_F} \frac{dp_F}{dt} + \frac{d\varphi_F}{dt} &= \sum_{R_i} \left(\nu_C^S + a_{2,R_i} \nu_{M_2,R_i}^S - a_{1,R_i} \nu_{M_1,R_i}^S + a_{H_2O,R_i} \nu_{H_2O,R_i}^F \right) \dot{\xi}_{R_i} \\
&\quad + \operatorname{div} \left(\frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} \, p_F \right) \\
\frac{dn_{CO_2}}{dt} &= \operatorname{div} \left(d_{eff} \mathbf{grad} \, \frac{n_{CO_2}}{\phi_F} + n_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} \, p_F \right) - \sum_{R_i} \dot{\xi}_{R_i} \\
\dot{\xi}_{R_i} &= \operatorname{div} \left(d_{eff} \mathbf{grad} \, \frac{n_{CO_2}}{\phi_F} + n_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} \, p_F \right) \\
{}^t \boldsymbol{\sigma} &= \boldsymbol{\sigma} \\
\boldsymbol{\sigma}' &= \boldsymbol{\sigma} + \pi \mathbf{1} \\
d\boldsymbol{\sigma}' &= \mathbb{D} \, d\boldsymbol{\epsilon}
\end{aligned}
\tag{3.4}$$

La notation n_{CO_2} de l'équation (3.4) correspond à la concentration apparente en CO_2 tandis que la notation c_{CO_2} qui sera utilisée dans toute la suite, correspond à la concentration intrinsèque, c'est-à-dire ramenée au volume réellement occupé par le fluide.

L'écriture mathématique du problème à l'aide des équations (3.4) permet de modéliser un front raide de carbonatation. Dans le chapitre précédent, la méthode numérique utilisée était celle des volumes finis, très bien adaptée à l'existence de fronts raides. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plutôt à la résolution du problème avec la méthode des éléments finis, mieux adaptées pour la prise en compte des aspects mécaniques, mais plus instable en présence de fronts raides relativement à une variable (cf section 5.4).

Dans ce nouveau chapitre nous avons donc choisi de conserver les trois premières équations relatives à l'équilibre mécanique, à la conservation de la masse d'eau et de

CO₂ , mais de ralentir la cinétique des réactions chimiques afin d'adoucir le front de carbonatation. De plus, l'existence d'un front de carbonatation graduel se rapproche mieux de la réalité géochimique du fait des effets cinétiques (cf (Thiery, 2005), (Thiery et al., 2007) (Wertz et al., 2013), (Parrott and Killoh, 1989), (Villain and Platret, 2006)).

Le problème se résume alors au suivant :

Trouver $\mathbf{u} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}^3$, $p_f : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$, $c_{CO_2} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ et $\xi : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ tels que :

$$\left[\begin{array}{l} \mathbf{div}(\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{0} \\ \left(\frac{\rho_f \phi_f}{K_f} + \frac{\rho_f}{N_{FF}} \right) \frac{\partial p_f}{\partial t} + \rho_f b \mathbf{div} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) + \rho_f \sum_{R_i} Y_{R_i} \frac{\partial \xi_{R_i}}{\partial t} - \mathbf{div} \left(\rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f \right) = 0 \\ \frac{\partial(\phi_f c_{CO_2})}{\partial t} + \sum_{R_i} a_{R_i} \frac{\partial \xi_{R_i}}{\partial t} - \mathbf{div} \left(d_{eff} \mathbf{grad} c_{CO_2} + c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f \right) = 0 \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} - \frac{(\xi_{max} - \xi)}{\tau} \frac{c_{CO_2}}{s_{CO_2}} = 0 \\ {}^t \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} + \pi \mathbf{1} \\ d\boldsymbol{\sigma}' = \mathbb{D} d\epsilon \end{array} \right. \quad (3.5)$$

où :

- ξ_{max} correspond à l'avancement maximal possible calculé à partir des quantités de réactifs présents (c'est-à-dire des quantités de minéraux carbonatables),
- s_{CO_2} au seuil de c_{CO_2} en deçà duquel la réaction de carbonatation ne peut pas avoir lieu,
- τ à une constante temporelle permettant de plus ou moins adoucir le front de carbonatation,
- Y_{R_i} est une variable, fonction des volumes molaires des espèces réactives et produites, permettant d'évaluer la variation de pression interstitielle issue des réactions de lixiviation et précipitation ayant impacté le volume poreux. Avec le formalisme du chapitre 2 : $Y_{R_i} = \nu_C^S + a_{2,R_i} \nu_{M_2,R_i}^S - a_{1,R_i} \nu_{M_1,R_i}^S + a_{H_2O,R_i} \nu_{H_2O,R_i}^F$

3.1.2 Endommagement isotrope

Le système d'équations à résoudre, (3.5), doit aussi traduire l'altération d'origine chimique du matériau. Dans le chapitre 2, cet aspect a été traité par une approche micromécanique consistant à homogénéiser les modules mécaniques en fonction de la porosité et

de la modification de composition chimique du milieu. C'est l'approche que nous conserverons dans cette seconde modélisation. Cependant, afin de reproduire l'impact de l'altération chimique sur le comportement poromécanique du matériau par l'évaluation de l'endommagement, nous aborderons dans cette seconde partie du mémoire la théorie de la mécanique de l'endommagement, présentée ci-après.

Mécanique de l'endommagement et endommagement isotrope

D'un point de vue microscopique, l'endommagement correspond à la création de microfissures. Les contraintes se concentrent alors dans les parties encore saines et résistantes du matériau endommagé, ce qui se traduit par une augmentation des déformations, à force imposée égale, ainsi qu'à une réduction de la raideur et de la résistance du matériau.

La théorie de l'endommagement vise à décrire l'évolution des phénomènes en présence entre l'état sain et l'amorçage d'une fissure macroscopique du matériau. Par définition, un matériau est dit sain ou vierge de tout endommagement s'il est dépourvu de microfissures ou de micro-cavités. La limite ultime de l'endommagement correspond à la rupture de l'élément de volume considéré, ce dernier étant caractérisé par l'existence d'une fissure à l'échelle macroscopique d'une taille équivalente à celle de l'élément de volume représentatif.

La théorie de la Mécanique de l'endommagement est considérée comme une branche de la Mécanique des milieux continus, pour laquelle les effets des micro-cavités et des microfissures sont inclus dans les équations constitutives du matériau. Cette théorie ne s'inscrit pas dans le cadre de la mécanique de la fissuration.

Dès le début de l'étude de la mécanique de l'endommagement, les scientifiques se sont intéressés à la caractérisation de l'état d'endommagement d'un matériau à l'aide d'une variable d'état. C'est ainsi que (Kachanov, 1958) publie le premier mémoire sur l'existence d'une variable continue décrivant l'endommagement, imaginée dans le cadre restreint de la rupture par fluage des métaux sous sollicitation unidimensionnelle.

Depuis, deux approches ont émergé pour modéliser l'endommagement. L'une relève du domaine de la micromécanique, et étudie l'endommagement à l'échelle microscopique, alors que l'autre approche s'attache plus à une approche phénoménologique et se place à l'échelle macroscopique. Cette dernière, privilégiée dans la suite de ce mémoire, s'inscrit dans le cadre plus large de la thermodynamique des processus irréversibles (Lemaitre, 2004). Cette approche permet de décrire les effets de l'endommagement sur l'évolution des différents champs poromécaniques en se basant sur des mesures globales des paramètres mécaniques du matériau.

Par rapport à la Mécanique des milieux continus élastiques (Royis, 2005), la Mécanique de l'endommagement nécessite la définition d'une variable d'endommagement et la prise en compte de l'effet de l'endommagement sur les lois constitutives régissant le comportement du matériau.

Principe de la contrainte endommagée

En général, l'endommagement induit l'anisotropie du matériau par l'action des micro-cavités ou microfissures et de leur distribution hétérogène. Une variable tensorielle permettrait alors de décrire de façon réaliste l'endommagement. Cependant, dans un souci de simplification, seul l'endommagement isotrope sera abordé dans ce mémoire.

Sous un chargement suffisamment élevé, des modifications irréversibles peuvent se produire dans le matériau. La croissance, la nucléation ou la coalescence des fissures et la décohésion des grains peuvent être à l'origine de ces modifications. La création de micro-cavités conduit à la réduction de la surface effective résistante du matériau et à la dégradation de ses caractéristiques mécaniques telles que la résistance ou la rigidité.

L'approche phénoménologique que l'on se propose de suivre suppose que les effets des micro-décohésions puissent être représentés par une variable d'endommagement.

Introduite par (Kachanov, 1958), la notion de contrainte effective d'un point de vue de la théorie de l'endommagement, que l'on nommera dans la suite contrainte endommagée, repose sur la diminution de la section résistante, du fait de l'apparition de micro-cavités.

Soit F la norme de la force appliquée sur l'ensemble du matériau. Cette force n'est pas affectée par l'existence ou non d'un endommagement. En revanche, la contrainte endommagée, notée $\tilde{\sigma}$, appliquée sur la section résistante restante, S_{eff} , de normale \mathbf{n} , augmente, et l'on peut écrire :

$$F = \sigma' S = \tilde{\sigma} S_{eff} \quad (3.6)$$

Soit S_D la section du VER endommagé. On peut alors exprimer la contrainte endommagée, $\tilde{\sigma}$, par :

$$\tilde{\sigma} = \sigma' \frac{S}{S - S_D} \quad (3.7)$$

Notons que $\tilde{\sigma} > \sigma'$.

En introduisant une variable scalaire d et en considérant cette variable comme représentant la proportion moyenne des surfaces endommagées sur l'ensemble du matériau :

$$d = \frac{S_D}{S} \quad (3.8)$$

on peut récrire la contrainte endommagée $\tilde{\sigma}$ par :

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma'}{1 - d} \quad (3.9)$$

Ainsi, la valeur de la variable d'endommagement est comprise entre 0 et 1 :

- état non endommagé : $d = 0$
- état endommagé : $0 < d < 1$
- rupture du VER selon un plan normal à \mathbf{n} : $d = 1$.

L'approche considérée dans ce mémoire étant celle d'un endommagement isotrope, on considère que l'endommagement affecte de façon similaire toutes les composantes du tenseur de contrainte. Il vient ainsi :

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma'}{1 - d} \quad (3.10)$$

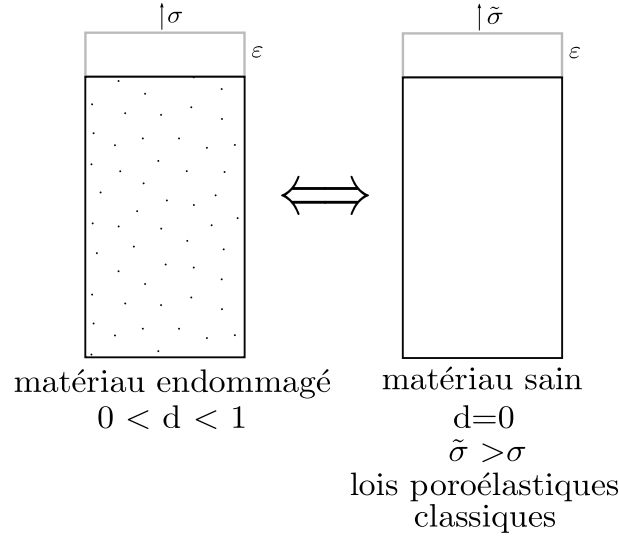


FIGURE 3.1 – Principe de l'équivalence en déformations

Pour décrire le comportement mécanique des matériaux endommagés, deux hypothèses majeures peuvent être considérées :

- Le principe d'**équivalence en déformations** (cf figure 3.1), qui établit que l'état de déformation d'un matériau endommagé peut être traduit par les lois de comportement du matériau vierge dans lesquelles le champ des contraintes usuelles est remplacé par le champ des contraintes endommagées (dites effectives au sens de la mécanique de l'endommagement) (Lemaitre and Chaboche, 1978).
- Le principe d'**équivalence en énergie élastique**, qui suppose que l'énergie élastique du matériau endommagé est la même que celle du matériau sain, excepté que la contrainte est remplacée par la contrainte endommagée (Cordebois and Sidoroff, 1982).

Dans la suite de l'approche, le principe de l'équivalence en déformations sera retenu pour des raisons simplificatrices lors de la résolution du problème couplé qui est alors plus directe, tout en gardant un formalisme cohérent et efficace (Lemaitre, 2004).

Critère d'endommagement

La description mathématique de l'initiation et de l'évolution de l'endommagement d'un matériau est permise par la définition et l'utilisation d'un critère d'endommagement, noté f_d . Dans l'espace des contraintes effectives, l'équation $f_d = 0$ définit la surface délimitant le domaine élastique du domaine non atteignable. L'intérieur de la surface ($f_d < 0$) correspond à l'espace des contraintes effectives pour lequel aucun phénomène dissipatif n'intervient, et l'extérieur ($f_d > 0$) à l'espace pour lequel l'état des contraintes effectives ne peut pas être atteint.

f_d dépend ainsi des contraintes effectives élastiques et de l'endommagement :

$$f_d(\boldsymbol{\sigma}', d) = 0 \quad (3.11)$$

Tant que l'état de contrainte reste à l'intérieur de la surface d'endommagement, l'endommagement ne va pas évoluer. De même, si l'état de contrainte atteint la surface de charge, mais que le point matériel étudié est soumis à un déchargement, il n'y a pas d'évolution de l'endommagement. En revanche, si l'état de contrainte est sur la surface de charge et que le chargement augmente, l'endommagement augmentera.

Ces différents cas de figure sont résumés dans ce qui suit :

$$\begin{cases} \text{si } f_d < 0 \text{ ou } \dot{f}_d < 0 & \text{alors } \dot{d} = 0 \\ \text{si } f_d = 0 \text{ et } \dot{f}_d = 0 & \text{alors } \dot{d} > 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Le choix du critère d'endommagement peut être établi à partir de diverses approches. Parmi celles-ci figure une approche thermodynamique. La force dite thermodynamique associée à l'endommagement est alors décrite comme dérivant d'un potentiel hyper-élastique (Houlsby et al., 2005). L'inconvénient principal de ce point de vue est que, à confinement élevé, l'endommagement débutera pour un champ de contrainte déviatorique plus faible. Or, dans le cas des géomatériaux, le matériau est plus fragile à faible confinement qu'à confinement élevé, où il est plus plastique (le Pensse, 2013).

C'est pourquoi dans cette étude, nous choisirons d'adopter plutôt un critère d'endommagement isotrope empirique, tel le critère de Drucker-Prager, adapté au comportement des géomatériaux à confinement élevé.

Ce critère implique les premier et second invariants du tenseur des contraintes effectives : I_1 et J_2 définis par :

$$I_1 = \sigma_m = \frac{1}{3} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}') = \frac{1}{3} \sigma'_{ii} \quad (3.13a)$$

$$J_2 = \text{tr}(\mathbf{s}^2) = s_{ij}s_{ji} \quad (3.13b)$$

où σ_m est la contrainte moyenne effective et \mathbf{s} est le déviateur des contraintes effectives :

$$\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}' - \sigma_m \mathbf{1} \quad (3.14)$$

À partir de ces définitions, le domaine élastique peut être caractérisé par le critère suivant :

$$f_d = \sqrt{J_2} + \sqrt{3} \tan \psi I_1 - C_D \quad (3.15)$$

où $\psi \geq 0$ et $C_D \geq 0$ sont des constantes caractéristiques du matériau. L'angle ψ joue un rôle analogue à l'angle de frottement interne du critère de Mohr-Coulomb, et la constante C_D est comparable à la cohésion.

En introduisant la contrainte déviatorique $q = \sqrt{\frac{3}{2} J_2}$ et la contrainte moyenne effective, le critère peut se récrire sous la forme :

$$f_d = q + ff\sigma_m - cc \quad (3.16)$$

avec le coefficient ff fonction de l'angle de frottement φ et cc de la cohésion c tels que :

$$\begin{cases} ff = \frac{6 \sin \varphi}{3 - \sin \varphi} \\ cc = \frac{6 \cos \varphi}{3 - \sin \varphi} c \end{cases} \quad (3.17)$$

Dans notre modèle, nous ne prendrons pas en compte la possibilité d'apparition d'un écrouissage du matériau lorsque le chargement augmente. Les essais expérimentaux auxquels les résultats seront confrontés (Fabbri et al., 2009) montrent que le matériau utilisé ne subit pas ou peu d'écroutissage.

Évolution de l'endommagement

Pour un essai piloté en déplacements, le critère d'endommagement doit d'abord être évalué (Éq. (3.16)). Contraintes moyenne et déviatorique sont évaluées à partir des déformations imposées et des modules mécaniques apparents de l'incrément précédent K_n et G_n par :

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_{m0} + K_n \Delta \varepsilon_v \\ q &= q_0 + 3G_n \Delta \varepsilon_s \end{aligned} \quad (3.18)$$

avec :

$$\begin{aligned} \varepsilon_v &= \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) \\ \varepsilon_s &= \sqrt{\frac{2}{3} J_{2\varepsilon}} = \sqrt{\frac{2}{3} e_{ij} e_{ji}} \end{aligned} \quad (3.19)$$

\mathbf{e} étant le déviateur des déformations tel que :

$$\mathbf{e} = \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{3} \varepsilon_v \mathbf{1} \quad (3.20)$$

Si le critère f_d s'avère positif, le scalaire d_{n+1} représentant l'endommagement dû au nouvel incrément de déformation est calculé par l'expression suivante :

$$d_{n+1} = 1 - \frac{cc - q_0 - ff \sigma_{m0}}{3G_0 \Delta \varepsilon_s + ff K_0 \Delta \varepsilon_v} \quad (3.21)$$

Le nouvel état de contrainte peut alors être exprimé à partir de la prédiction élastique que l'on corrige de d_{n+1} :

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma}_0 + (1 - d_{n+1}) \left(2G_0(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) + (K_0 - \frac{2}{3}G_0)(\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}_0))\mathbf{1} \right) \quad (3.22)$$

Reste à évaluer les nouveaux modules mécaniques. La matrice de rigidité pour l'état endommagé, \mathbf{D}_e s'écrit en fonction de l'état intact, \mathbf{D}_{e0} par :

$$\mathbf{D}_e(\boldsymbol{\sigma}', d) = (1 - d) \mathbf{D}_{e0}(\tilde{\boldsymbol{\sigma}}) \quad (3.23)$$

On en déduit alors les modules mécaniques apparents :

$$K = (1 - d) K(\tilde{\boldsymbol{\sigma}}) = (1 - d) K\left(\frac{\boldsymbol{\sigma}'}{1 - d}\right) \quad (3.24)$$

$$G = (1 - d) G(\tilde{\sigma}) = (1 - d) G\left(\frac{\sigma'}{1 - d}\right) \quad (3.25)$$

qui, dans une version simplifiée, peuvent se réduire à :

$$K = (1 - d) K_0 \quad (3.26)$$

$$G = (1 - d) G_0 \quad (3.27)$$

3.1.3 Conditions aux limites

Le domaine d'étude modélisé est noté Ω et couvre le volume occupé par le VER. La frontière du domaine Ω est notée Γ . Pour chaque constituant du VER, les conditions aux limites qui s'exercent sur Γ portent soit sur les variables d'état (déplacements, pression de fluide, concentration en CO_2 et avancement de réaction), soit sur le flux de ces variables. Dans le premier cas, il s'agit de conditions aux limites de type *Dirichlet*, et dans le second, de conditions aux limites de *Neumann*.

Pour chaque constituant, la frontière Γ_x , soumise à des conditions de Dirichlet, et la frontière Γ_{Q_x} , soumise à des conditions aux limites de Neumann, forment une partition Γ telle que :

$$\Gamma = \Gamma_x \cup \Gamma_{Q_x}, \quad \Gamma_x \cap \Gamma_{Q_x} = \emptyset \quad (3.28)$$

Pour le problème mécanique (respectivement hydrique), la frontière Γ_x sera notée Γ_u (resp. Γ_p) et la frontière Γ_{Q_x} s'écrira plutôt Γ_σ (resp. Γ_q).

Dans ce qui suit, \mathbf{n} désigne le vecteur normal à la frontière étudiée. Les variables surmontées d'une barre ($\overline{}$) désignent des valeurs imposées.

Conditions aux limites pour le squelette solide

$$\begin{cases} \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_u, & \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) \\ \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_\sigma, & \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = \overline{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \\ \Gamma = \Gamma_u \cup \Gamma_\sigma, & \Gamma_u \cap \Gamma_\sigma = \emptyset \end{cases} \quad (3.29)$$

Conditions aux limites pour le constituant eau

$$\begin{cases} \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_p, & p_f(\mathbf{x}, t) = \overline{p_f}(\mathbf{x}, t) \\ \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_q, & \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = \overline{\mathbf{q}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \\ \Gamma = \Gamma_p \cup \Gamma_q, & \Gamma_p \cap \Gamma_q = \emptyset \end{cases} \quad (3.30)$$

Conditions aux limites pour la concentration en CO_2

$$\begin{cases} \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_n, & c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t) = \overline{c_{\text{CO}_2}}(\mathbf{x}, t) \\ \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_{Q_n}, & \mathbf{Q}_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = \overline{\mathbf{Q}_{\text{CO}_2}}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \\ \Gamma = \Gamma_n \cup \Gamma_{Q_n}, & \Gamma_n \cap \Gamma_{Q_n} = \emptyset \end{cases} \quad (3.31)$$

Conditions aux limites pour l'avancement de réaction

$$\begin{cases} \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_\xi, & \xi(\mathbf{x}, t) = \bar{\xi}(\mathbf{x}, t) \\ \forall t \in [0, T], \forall \mathbf{x} \in \Gamma_{Q_\xi}, & \mathbf{Q}_\xi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = \overline{\mathbf{Q}_\xi}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \\ \Gamma = \Gamma_\xi \cup \Gamma_{Q_\xi}, & \Gamma_\xi \cap \Gamma_{Q_\xi} = \emptyset \end{cases} \quad (3.32)$$

3.1.4 Conditions initiales

Les champs initiaux de déplacement, pression et concentration en CO_2 sont supposés homogènes. Ainsi, les conditions initiales se résument à :

$$\begin{cases} \forall \mathbf{x} \in \Omega, & \mathbf{u}(\mathbf{x}, t = 0) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) \\ \forall \mathbf{x} \in \Omega, & p_f(\mathbf{x}, t = 0) = p_0(\mathbf{x}) \\ \forall \mathbf{x} \in \Omega, & c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t = 0) = C_0(\mathbf{x}) \\ \forall \mathbf{x} \in \Omega, & \xi(\mathbf{x}, t = 0) = \xi_0(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (3.33)$$

3.2 Formulation variationnelle du problème

La mise sous forme variationnelle du problème s'appuie sur l'utilisation du Principe des Travaux Virtuels. Il s'agit d'intégrer les équations gouvernant le problème sur le domaine Ω . La résolution du problème ainsi formulé consiste à rechercher l'ensemble $(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t), p_f(\mathbf{x}, t), c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t), \xi(\mathbf{x}, t))$ minimisant l'énergie du système matériel formé par le milieu poreux.

En plus des équations du problème, des conditions aux limites et des conditions initiales, les champs $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, $p_f(\mathbf{x}, t)$, $c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t)$ et $\xi(\mathbf{x}, t)$ doivent satisfaire à des conditions de régularité suffisantes pour que la formulation variationnelle soit valide. On rappelle que l'espace de Hilbert $H^1(\Omega)$ est l'ensemble des fonctions de carré intégrable dont les dérivées spatiales sont aussi de carré intégrable. Ainsi, dans un espace à trois dimensions, l'espace de Hilbert correspond à :

$$H^1(\Omega) = \left\{ f \in L^2(\Omega), \quad \forall i = 1, 3 \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} \in L^2(\Omega) \right\} \quad (3.34)$$

où $L^2(\Omega)$ est l'ensemble des fonctions de carré intégrable.

Le produit scalaire de deux fonctions scalaires f et g est défini dans l'espace $H^1(\Omega)$ par :

$$((f, g))_{1, \Omega} = \int_{\Omega} f g \, d\Omega + \int_{\Omega} \mathbf{grad} \, f \cdot \mathbf{grad} \, g \, d\Omega \quad (3.35)$$

Cette notation sera appliquée à chacune des composantes de la fonction tensorielle $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ ainsi qu'aux fonctions scalaires $p_f(\mathbf{x}, t)$, $c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t)$ et $\xi(\mathbf{x}, t)$.

3.2.1 Principe des travaux virtuels pour le champ de déplacements

Dans un espace à trois dimensions, l'espace des déplacements cinématiquement admissibles à zéro est :

$$V_u(\Omega) = \{\mathbf{u}, \quad \mathbf{u} \in (H^1(\Omega))^3, \quad \mathbf{u}|_{\Gamma_u} = \mathbf{0}\} \quad (3.36)$$

La formulation variationnelle de l'équation relative à l'équilibre mécanique s'obtient en appliquant le principe des travaux virtuels. Pour ce faire, l'équation (3.3) est multipliée par un champ de déplacements virtuel cinématiquement admissible, appartenant à $V_u(\Omega)$. Puis on intègre l'équation sur l'ensemble du domaine modélisé Ω .

Soit \mathbf{u}^* le champ de déplacements virtuels appartenant à l'espace des champs cinématiquement admissibles contenant les fonctions définies sur $[0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}^3$ telles que $\forall t \in [0, T]; \forall \mathbf{x} \in \Gamma_u, \mathbf{u}^* = \mathbf{0}$.

$$\forall \mathbf{u}^* \in V_u(\Omega), \quad \int_{\Omega} \mathbf{div} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} - \frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1} \right) \cdot \mathbf{u}^* d\Omega = 0 \quad (3.37)$$

Après intégration par parties de l'équation (3.37), la formule de Green-Ostrogradski est appliquée et l'équation suivante est obtenue :

$$\int_{\Gamma} \left({}^t\mathbf{n} \cdot \left(\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} - \frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1} \right) \right) \cdot \mathbf{u}^* d\Gamma - \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} - \frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1} \right) : \mathbf{grad} \mathbf{u}^* d\Omega = 0 \quad (3.38)$$

Soit $\boldsymbol{\epsilon}^*$ le tenseur défini comme étant la partie symétrique du gradient des déplacements virtuels :

$$2\boldsymbol{\epsilon}^* = \mathbf{grad} (\mathbf{u}^*) + {}^t\mathbf{grad} (\mathbf{u}^*) \quad (3.39)$$

Le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ étant symétrique ($\boldsymbol{\sigma}'$ l'étant donc aussi) et les déplacements virtuels étant nuls sur la frontière Γ_u , l'équation (3.38) s'écrit, en tenant compte également des conditions aux limites en contraintes sur Γ_{σ} :

$$\int_{\Omega} {}^t\boldsymbol{\epsilon}^* : \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}'}{\partial t} d\Omega - \int_{\Omega} {}^t\boldsymbol{\epsilon}^* : \frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1} d\Omega = \int_{\Gamma_{\sigma}} {}^t\mathbf{u}^* \frac{\partial (\bar{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{n})}{\partial t} d\Gamma \quad (3.40)$$

3.2.2 Principe des travaux virtuels pour le champ de pressions

De même que pour les déplacements, l'espace des champs de pression cinématiquement admissibles à zéro est :

$$V_p(\Omega) = \left\{ p_f, \quad p_f \in H^1(\Omega), \quad p_f|_{\Gamma_p} = 0 \right\} \quad (3.41)$$

Soit p^* le champ de pression virtuel appartenant à l'espace des champs cinématiquement admissibles V_p pour tout t appartenant à l'intervalle $[0, T]$.

La même procédure que pour les déplacements est utilisée pour exprimer la formulation variationnelle de l'équation relative à la conservation de la masse de fluide (deuxième équation du système (3.5)). Ainsi, après multiplication par la fonction test p^* , intégration

sur le domaine Ω , intégration par partie et application du théorème de Green-Ostrogradski, l'équation de conservation de masse fluide devient :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_f \phi_f}{K_f} + \frac{\rho_f}{N_{FF}} \right) \frac{\partial p_f}{\partial t} p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f b \operatorname{div} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f \sum_{R_i} Y_{Ri} \frac{\partial \xi_{Ri}}{\partial t} p^* d\Omega \\ + \int_{\Omega} {}^t \mathbf{grad} p^* \rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f d\Omega = \int_{\Gamma} \rho_f \frac{\kappa}{\eta} (\mathbf{grad} p_f \cdot \mathbf{n}) p^* d\Gamma \end{aligned} \quad (3.42)$$

En tenant compte des conditions aux limites, définies précédemment, dans l'équation (3.42), cette dernière devient :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_f \phi_f}{K_f} + \frac{\rho_f}{N_{FF}} \right) \frac{\partial p_f}{\partial t} p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f b \operatorname{div} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f \sum_{R_i} Y_{Ri} \frac{\partial \xi_{Ri}}{\partial t} p^* d\Omega \\ + \int_{\Omega} {}^t \mathbf{grad} p^* \rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f d\Omega = - \int_{\Gamma_q} (\bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}) p^* d\Gamma \end{aligned} \quad (3.43)$$

3.2.3 Principe des travaux virtuels pour le champ des concentrations

L'espace des champs de concentrations cinématiquement admissibles à zéro est :

$$V_{CO_2}(\Omega) = \left\{ c_{CO_2}, \quad c_{CO_2} \in H^1(\Omega), \quad c_{CO_2}|_{\Gamma_n} = 0 \right\} \quad (3.44)$$

Soit $c_{CO_2}^*$ le champ de concentrations virtuel appartenant à l'espace des champs cinématiquement admissibles V_{CO_2} pour tout t appartenant à l'intervalle $[0, T]$.

La formulation variationnelle de l'équation de conservation de la masse de CO_2 s'obtient de façon similaire à celle des équations mécanique et hydraulique. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{\partial(\phi_f c_{CO_2})}{\partial t} c_{CO_2}^* d\Omega + \int_{\Omega} \sum_{R_i} a_{Ri} \frac{\partial \xi_{Ri}}{\partial t} c_{CO_2}^* d\Omega \\ + \int_{\Omega} {}^t \mathbf{grad} c_{CO_2}^* d_{eff} \mathbf{grad} c_{CO_2} d\Omega + \int_{\Omega} {}^t \mathbf{grad} c_{CO_2}^* c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f d\Omega \quad (3.45) \\ = \int_{\Gamma_{Q_n}} ({}^t \mathbf{n} d_{eff} \mathbf{grad} c_{CO_2}) c_{CO_2}^* d\Gamma + \int_{\Gamma_{Q_n}} \left({}^t \mathbf{n} c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f \right) c_{CO_2}^* d\Gamma \end{aligned}$$

3.2.4 Principe des travaux virtuels pour le champ des avancements de réaction

L'espace des champs d'avancements cinématiquement admissibles à zéro est :

$$V_{\xi}(\Omega) = \left\{ \xi, \quad \xi \in H^1(\Omega), \quad \xi|_{\Gamma_{\xi}} = 0 \right\} \quad (3.46)$$

Soit ξ^* le champ d'avancements virtuels appartenant à l'espace des champs cinématiquement admissibles V_ξ pour tout t appartenant à l'intervalle $[0, T]$.

Après application du principe des travaux virtuels et des conditions aux limites définies précédemment, on obtient la formulation variationnelle relativement à l'équation liée à l'avancement de réaction suivante :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \xi}{\partial t} \xi^* d\Omega + \int_{\Omega} -\frac{(\xi_{max} - \xi)}{\tau} \frac{c_{CO_2}}{s_{CO_2}} \xi^* d\Omega = 0 \quad (3.47)$$

3.2.5 Synthèse pour le problème global

Après avoir appliqué le principe des travaux virtuels à chacune des équations du problème en tenant compte des conditions aux limites définies précédemment, le nouveau problème à résoudre obtenu est :

Trouver $\mathbf{u} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}^3$, $p_f : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$, $c_{CO_2} : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ et $\xi : [0, T] \times \Omega \mapsto \mathbb{R}$ tels que $\forall \mathbf{u}^$, $\forall p^*$, $\forall c_{CO_2}^*$ et $\forall \xi^*$ sont cinématiquement admissibles :*

$$\left[\begin{array}{l} \int_{\Omega} {}^t\epsilon^* : \frac{\partial \sigma'}{\partial t} d\Omega - \int_{\Omega} {}^t\epsilon^* : \frac{\partial \pi}{\partial t} \mathbf{1} d\Omega = \int_{\Gamma_{\sigma}} {}^t\mathbf{u}^* \frac{\partial (\bar{\sigma} \cdot \mathbf{n})}{\partial t} d\Gamma \\ \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_f \phi_f}{K_f} + \frac{\rho_f}{N_{FF}} \right) \frac{\partial p_f}{\partial t} p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f b \operatorname{div} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) p^* d\Omega + \int_{\Omega} \rho_f \sum_{R_i} Y_{R_i} \frac{\partial \xi_{R_i}}{\partial t} p^* d\Omega \\ \quad + \int_{\Omega} {}^t\mathbf{grad} p^* \rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f d\Omega = - \int_{\Gamma_q} (\bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}) p^* d\Gamma \\ \int_{\Omega} \frac{\partial (\phi_f c_{CO_2})}{\partial t} c_{CO_2}^* d\Omega + \int_{\Omega} \sum_{R_i} a_{R_i} \frac{\partial \xi_{R_i}}{\partial t} c_{CO_2}^* d\Omega \\ \quad + \int_{\Omega} {}^t\mathbf{grad} c_{CO_2}^* d_{eff} \mathbf{grad} c_{CO_2} d\Omega + \int_{\Omega} {}^t\mathbf{grad} c_{CO_2}^* c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f d\Omega \\ \quad = \int_{\Gamma_{Q_n}} ({}^t\mathbf{n} d_{eff} \mathbf{grad} c_{CO_2}) c_{CO_2}^* d\Gamma + \int_{\Gamma_{Q_n}} \left({}^t\mathbf{n} c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f \right) c_{CO_2}^* d\Gamma \\ \int_{\Omega} \frac{\partial \xi}{\partial t} \xi^* d\Omega + \int_{\Omega} -\frac{(\xi_{max} - \xi)}{\tau} \frac{c_{CO_2}}{s_{CO_2}} \xi^* d\Omega = 0 \\ {}^t\sigma = \sigma \\ \sigma' = \sigma + \pi \mathbf{1} \\ d\sigma' = \mathbb{D} d\epsilon \end{array} \right. \quad (3.48)$$

Ce problème est continu en temps et en espace. Une double discrétisation en temps et en espace est donc nécessaire dans le cadre de la méthode des éléments finis.

3.3 Discrétisations spatiale et temporelle

Les équations d'équilibre qui interviennent dans le problème couplé chimio-poromécanique ici développé sont discrétisées dans l'espace à l'aide de la méthode de Galerkin, et dans le temps par la θ -méthode.

3.3.1 Discrétisation spatiale

La méthode des éléments finis, cas particulier de la méthode de Galerkin, consiste à discrétiser le domaine Ω en sous-domaines élémentaires. La géométrie de chaque élément est définie par ses nœuds géométriques, et l'approximation nodale sur chaque élément est définie par ses points d'intégration et ses fonctions d'interpolation. Grâce aux fonctions d'interpolation utilisant les valeurs nodales des inconnues, il est alors possible d'obtenir la valeur d'une inconnue en tout point du domaine maillé.

L'approximation de la solution par éléments finis apparaît alors comme une juxtaposition des approximations nodales des valeurs des champs inconnus établies aux nœuds des sous-domaines élémentaires partitionnant le domaine Ω . Ainsi, localement, la solution dépend d'un petit nombre de paramètres, et globalement, les champs inconnus ne dépendent que de quelques variables nodales.

Dans notre cas d'étude, $(4 + \dim)$ degrés de liberté sont considérés (\dim étant la dimension du problème étudié) :

- \dim composantes du vecteur déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$,
- la pression du fluide, $p_l(\mathbf{x}, t)$,
- la concentration en CO_2 , $c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t)$,
- l'avancement de réaction, $\xi(\mathbf{x}, t)$.

où \mathbf{x} est le vecteur de coordonnées de dimension \dim .

À chaque degré de liberté correspond une matrice d'interpolation, notées \mathbf{N}^u , \mathbf{N}^p , \mathbf{N}^c , \mathbf{N}^ξ . Les matrices constituées des dérivées spatiales des fonctions d'interpolation sont notées \mathbf{B}^u , \mathbf{B}^p , \mathbf{B}^c , \mathbf{B}^ξ . En un point de l'élément e , les inconnues sont données à partir des valeurs nodales des degrés de liberté et de leur fonctions d'interpolation associées :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{n_e^u} \mathbf{N}_{e,k}^u \tilde{\mathbf{u}}_{k,i} \quad (3.49a)$$

$$p_l(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{n_e^p} \mathbf{N}_{e,k}^p \tilde{p}_{l,k,i} \quad (3.49b)$$

$$c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{n_e^c} \mathbf{N}_{e,k}^c c_{\text{CO}_2,k,i} \quad (3.49c)$$

$$\xi(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{n_e^\xi} \mathbf{N}_{e,k}^\xi \tilde{\xi}_{k,i} \quad (3.49d)$$

où n_e^x est le nombre de points d'intégration de l'élément de référence et $\mathbf{N}_{e,k}^x$ les matrices d'interpolation élémentaires.

Type	Appellation	Équations
$\int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}\mathbf{M}\mathbf{N}d\Omega$	Matrice de masse	((3.57)),((3.59)),((3.63) à ((3.65))
$\int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}\mathbf{M}\mathbf{B}d\Omega$	Matrice de Laplace ou tangentielle	((3.52)), ((3.56)), ((3.62)),((3.66))
$\int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}\mathbf{M}\mathbf{m}\mathbf{N}d\Omega$	Matrice couplée de déplacements	((3.53))
$\int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}\mathbf{M}\mathbf{m}\mathbf{B}d\Omega$	Matrice couplée hydraulique	((3.58))
$\int_{\Gamma} {}^t\mathbf{N}q d\Gamma$	Vecteur de Neumann	((3.54)),((3.60)), ((3.67)), ((3.68))

TABLE 3.1 – Typologie des matrices et des vecteurs

Les déformations en un point d'un élément s'écrivent quant à elles en fonction des valeurs nodales des déplacements par l'expression :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{n_e^u} \mathbf{B}_{e,k}^u \tilde{\mathbf{u}}_{k,i} \quad (3.50)$$

La méthode de Galerkin en éléments finis est utilisée pour résoudre les formulations faibles des équations d'équilibre présentées précédemment. Elle consiste à remplacer l'espace des fonctions test par l'espace des fonctions d'interpolation. La discrétisation en éléments finis de formulation variationnelle (3.48) permet d'obtenir les matrices et vecteurs locaux du système global d'équations. Les matrices et vecteurs peuvent être classifiés par différents types (Table (3.1)).

Après assemblage des matrices élémentaires relatives à l'équation mécanique, le problème mécanique se résume à la relation :

$$\mathbb{K}^u \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbb{Q}^u \frac{\partial p_l}{\partial t} = \frac{\partial \mathbb{F}^u}{\partial t} \quad (3.51)$$

où les matrices de rigidité \mathbb{K}^u , de couplage \mathbb{Q}^u et le vecteur de chargement mécanique \mathbb{F}^u s'écrivent :

$$\mathbb{K}^u = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^u \mathbb{D} \mathbf{B}^u d\Omega \quad (3.52)$$

$$\mathbb{Q}^u = - \int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^u b \mathbf{m} \mathbf{N}^p d\Omega \quad (3.53)$$

$$\mathbb{F}^u = \int_{\Gamma_{\sigma}} {}^t\mathbf{N}^u (\bar{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{n}) d\Gamma \quad (3.54)$$

où le vecteur \mathbf{m} est défini de sorte que ses composantes soient unitaires aux emplacements correspondant aux valeurs diagonales du tenseur des contraintes, et nulles ailleurs. Pour un problème tridimensionnel où la symmétrie du tenseur des contraintes de Cauchy n'est pas prise en compte, le tenseur des contraintes contient neuf composantes et est représenté sous la forme vectorielle suivante : $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{11} \ \sigma_{12} \ \sigma_{13} \ \sigma_{21} \ \sigma_{22} \ \sigma_{23} \ \sigma_{31} \ \sigma_{32} \ \sigma_{33})$. Le vecteur \mathbf{m} s'écrit alors $\mathbf{m} = (1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)$.

Le problème hydraulique s'écrit, après assemblage, par l'expression :

$$\mathbb{H}^p p_l + \mathbb{K}^p \frac{\partial p_l}{\partial t} + \mathbb{Q}^p \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbb{R}^p \frac{\partial \xi}{\partial t} = \mathbb{F}^p \quad (3.55)$$

avec :

$$\mathbb{H}^p = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^p \rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{B}^p d\Omega \quad (3.56)$$

$$\mathbb{K}^p = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^p \rho_f \left(\frac{\phi_f}{K_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \mathbf{N}^p d\Omega \quad (3.57)$$

$$\mathbb{Q}^p = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^p \rho_f b \mathbf{m} \mathbf{B}^u d\Omega \quad (3.58)$$

$$\mathbb{R}^p = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^p \rho_f \sum_{R_i} Y_{Ri} \mathbf{N}^{\xi} d\Omega \quad (3.59)$$

$$\mathbb{F}^p = \int_{\Gamma_q} {}^t\mathbf{N}^p (\bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{n}) d\Gamma \quad (3.60)$$

De façon similaire, le problème chimique s'écrit :

$$\mathbb{S}_1^c c_{CO_2} + \mathbb{S}_2^c c_{CO_2} + \mathbb{K}^c \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} + \mathbb{R}^c \frac{\partial \xi}{\partial t} + \mathbb{H}^c p_l = \mathbb{F}^{cc} + \mathbb{F}^{cp} \quad (3.61)$$

Les matrices de couplages s'expriment par :

$$\mathbb{S}_1^c = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^c d_{eff} \mathbf{B}^c d\Omega \quad (3.62)$$

$$\mathbb{S}_2^c = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^c (\phi_f - \phi_f^n) \mathbf{N}^c d\Omega \quad (3.63)$$

$$\mathbb{K}^c = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^c \phi_f \mathbf{N}^c d\Omega \quad (3.64)$$

$$\mathbb{R}^c = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^c a_1 \mathbf{N}^{\xi} d\Omega \quad (3.65)$$

$$\mathbb{H}^c = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^c c_{CO_2} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{B}^p d\Omega \quad (3.66)$$

$$\mathbb{F}^{cc} = \int_{\Gamma_C} {}^t\mathbf{N}^c (d_{eff} \mathbf{grad} \overline{c_{CO_2}} \cdot \mathbf{n}) d\Gamma \quad (3.67)$$

$$\mathbb{F}^{cp} = \int_{\Gamma_C} {}^t\mathbf{N}^c \left(\overline{c_{CO_2}} \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} \overline{p_l} \cdot \mathbf{n} \right) d\Gamma \quad (3.68)$$

Enfin, le problème lié à l'avancement de réaction s'écrit :

$$\mathbb{K}^{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \mathbb{Q}^{\xi} c_{CO_2} = 0 \quad (3.69)$$

avec :

$$\mathbb{K}^{\xi} = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^{\xi} \mathbf{N}^{\xi} d\Omega \quad (3.70)$$

$$\mathbb{Q}^{\xi} = \int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}^{\xi} \left(-\frac{(\xi_{max} - \xi)}{\tau} \frac{1}{s_{CO_2}} \right) \mathbf{N}^c d\Omega \quad (3.71)$$

L'ensemble des équations (3.51), (3.55), (3.61) et (3.69) forme le problème discrétisé en espace, mais continu en temps. Ce problème est défini à la fois à l'échelle de l'élément et à l'échelle générale du problème pris dans sa globalité.

Après discrétisation spatiale, les équations à résoudre peuvent s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \mathbb{K}^u & \mathbb{Q}^u & 0 & 0 \\ \mathbb{Q}^p & \mathbb{K}^p & 0 & \mathbb{R}^p \\ 0 & 0 & \mathbb{K}^c & \mathbb{R}^c \\ 0 & 0 & 0 & \mathbb{K}^\xi \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{\mathbf{u}}(t) \\ \dot{p}_l(t) \\ c_{CO_2}(t) \\ \dot{\xi}(t) \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{H}^p & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{H}^c & \mathbb{S}^c & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{Q}^\xi & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{u}(t) \\ p_l(t) \\ c_{CO_2}(t) \\ \xi(t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \dot{\mathbb{F}}^u(t) \\ \dot{\mathbb{F}}^p(t) \\ \dot{\mathbb{F}}^c(t) \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (3.72)$$

où $\mathbb{S}^c = \mathbb{S}_1^c + \mathbb{S}_2^c$ et $\mathbb{F}^c = \mathbb{F}^{cc} + \mathbb{F}^{cp}$.

3.3.2 Discrétisation temporelle

Discrétisation par la θ -méthode

La résolution du système (3.72) nécessite que le problème soit décomposé en une succession de problèmes discrets en temps. Généralement, la plupart des schémas d'incrément temporels sont basés sur la θ -méthode. L'intervalle temporel d'étude $[0, T]$ est subdivisé en intervalles. Une suite croissante d'instantanés (t_i) , séparés par ce qu'on appelle des incréments, est considérée : $t_0 = 0 < t_i < t_N = T$.

De par la θ -méthode, toutes les quantités dépendant du temps sont représentées par une somme pondérée des valeurs au début et à la fin du pas de temps. En d'autres termes, un instant t_i avec $i = [0, \dots, N-1]$ est pris comme instant de référence et l'on se place à l'instant $t_{i+\theta} = t_i + \theta\Delta t$ avec θ un scalaire tel que : $\theta \in [0, 1]$ et Δt l'incrément de temps entre les instants t_i et t_{i+1} . On évalue alors une quantité f et sa dérivée temporelle \dot{f} à l'instant $t_{i+\theta}$ à partir de leurs valeurs aux instants t_i et t_{i+1} par les relations :

$$f_{i+\theta} = (1 - \theta) f_i + \theta f_{i+1} = f_{i+1} + \theta\Delta f \quad (3.73a)$$

$$\dot{f}_{i+\theta} = \frac{\Delta f}{\Delta t} = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta t} \quad (3.73b)$$

La θ -méthode consiste à supposer que la variable $f(t)$ est continue sur le pas de temps $[t_i, t_{i+1}]$ et est égale à $f_{i+\theta}$. Il vient :

$$\int_{t_i}^{t_{i+1}} f(t)dt = \int_{t_i}^{t_{i+1}} f(t_{i+\theta})dt = (f_{i+1} + \theta\Delta f)\Delta t \quad (3.74a)$$

$$\int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{f}(t)dt = \Delta f \quad (3.74b)$$

Après intégration entre les temps t_i et t_{i+1} , le système matriciel des équations à résoudre (3.72) devient le suivant :

$$\begin{bmatrix} \mathbb{K}^u & \mathbb{Q}^u & 0 & 0 \\ \mathbb{Q}^p & \mathbb{K}^p & 0 & \mathbb{R}^p \\ 0 & 0 & \mathbb{K}^c & \mathbb{R}^c \\ 0 & 0 & 0 & \mathbb{K}^\xi \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta \mathbf{u} \\ \Delta p_l \\ \Delta c_{CO_2} \\ \Delta \xi \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{H}^p & 0 & 0 \\ 0 & \mathbb{H}^c & \mathbb{S}^c & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{Q}^\xi & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} (\mathbf{u}_i + \theta\Delta \mathbf{u})\Delta t \\ (p_{li} + \theta\Delta p_l)\Delta t \\ (c_{CO_2i} + \theta\Delta c_{CO_2})\Delta t \\ (\xi_i + \theta\Delta \xi)\Delta t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \Delta \mathbb{F}^u \\ (\mathbb{F}_i^p + \theta\Delta \mathbb{F}^p)\Delta t \\ (\mathbb{F}_i^c + \theta\Delta \mathbb{F}^c)\Delta t \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (3.75)$$

soit encore :

$$\begin{bmatrix} \mathbb{K}^u & \mathbb{Q}^u & 0 & 0 \\ \mathbb{Q}^p & \mathbb{K}^p + \theta \Delta \mathbb{H}^p & 0 & \mathbb{R}^p \\ 0 & \theta \Delta \mathbb{H}^c & \mathbb{K}^c + \theta \Delta \mathbb{S}^c & \mathbb{R}^c \\ 0 & 0 & \theta \Delta \mathbb{Q}^\xi & \mathbb{K}^\xi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{u} \\ \Delta p_l \\ \Delta c_{CO_2} \\ \Delta \xi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta \mathbb{F}^u \\ \theta \Delta t \Delta \mathbb{F}^p \\ \theta \Delta t \Delta \mathbb{F}^c \\ 0 \end{bmatrix} + \Delta t \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbb{F}_i^p - \mathbb{H}^p p_{l_i} \\ \mathbb{F}_i^c - \mathbb{H}^c p_{l_i} - \mathbb{S}^c c_{CO_2 i} \\ -\mathbb{Q}^\xi c_{CO_2 i} \end{bmatrix} \quad (3.76)$$

Conditions de stabilité numérique

La stabilité de la θ -méthode dépend du paramètre de pondération θ :

$$\theta = \frac{t_{i+\theta} - t_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (3.77)$$

Selon les valeurs de θ utilisées, le schéma numérique correspond au schéma d'Euler explicite ($\theta = 0$), au schéma de Crank-Nicholson ($\theta = 1/2$) ou au schéma d'Euler implicite ($\theta = 1$). Si $\theta \geq 1/2$, le schéma est inconditionnellement stable, d'après (Booker and Small, 1975).

Pour des problèmes couplant plusieurs phénomènes tels que par exemple le transport hydraulique et les déplacements (problème de consolidation), des oscillations peuvent apparaître dans la solution en pression en raison des différences importantes entre l'ordre de grandeur de la perméabilité et des coefficients mécaniques de rigidité. La matrice est alors mal conditionnée. Parmi les solutions pouvant résoudre ce problème d'oscillations numériques, figure le choix d'un degré d'interpolation pour la pression inférieur au degré d'interpolation de l'équation mécanique (Zienkiewicz et al., 2005).

Dans le cas où l'on souhaite garder le même degré d'interpolation pour toutes les variables (si par exemple le code de calcul utilisé ne permet pas de différencier les degrés d'interpolation selon les variables), les oscillations numériques peuvent être diminuées voire disparaître si le pas de temps et d'espace sont judicieusement choisis en fonction des données du problème. (Vermeer and Verruijt, 1981) ont déterminé une valeur limite minimale du pas de temps Δt_{min} , fonction de la taille du pas d'espace du maillage Δh :

$$\Delta t \geq \frac{1}{6} \frac{(\Delta h)^2}{\theta c_v} \quad (3.78)$$

où c_v est le coefficient de consolidation.

Dans le cas d'un problème purement hydro-mécanique, c_v est calculé par :

$$c_v = \frac{\kappa/\eta}{\frac{1}{N_{FF}} + \frac{\phi_f}{K_f}} \quad (3.79)$$

Des instabilités numériques peuvent aussi être rencontrées dans les problèmes de diffusion. Par exemple, pour la résolution d'une équation de diffusion linéaire unidimensionnelle de type :

$$\alpha \frac{\partial u}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \alpha, \beta > 0 \quad (3.80)$$

La stabilité du problème est conditionnée par le choix des pas de temps et d'espace en fonction des coefficients α et β . Le critère de stabilité de Neumann repose sur le fait que les gradients de la grandeur u qui, dans notre cas, se rapporte à la concentration en CO_2 , mais qui peut aussi représenter la température par exemple dans le cas de l'équation de la chaleur, ne doivent pas être inversés par les flux de diffusion. Le pas de temps optimal est alors décrit par la relation suivante :

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \frac{(\Delta h)^2}{\beta/\alpha} \quad (3.81)$$

Ces diverses conditions de stabilité devront être prises en compte pour ajuster le pas de temps et le pas d'espace aux paramètres du modèle et s'affranchir de l'apparition d'oscillations numériques.

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le cadre de la méthode des éléments finis appliquée au modèle constitutif que nous avons développé. Dans la suite, le code de calcul aux éléments finis qui a été utilisé dans ces travaux va être présenté avant que l'implémentation numérique du problème couplé ne soit abordée.

Chapitre 4

Code Bil : Architecture et Implémentation de nouveaux modèles

Sommaire

4.1	Principe général	98
4.2	Architecture du code	99
4.2.1	Fichier d'entrée	99
4.2.2	Structure d'un modèle	101
4.2.3	Bil.c	102
	Pré-traitement	102
	Maillage et lecture des données	103
4.2.4	Algorithme du calcul	103
	Initialisation	103
	Sauvegarde	104
	Calcul des termes explicites	104
	Initialisation des inconnues et Conditions aux limites	104
	Équations constitutives	104
	Calcul du résidu	105
	Calcul des matrices de rigidité et de couplage	105
	Résolution du système d'équations	105
	Mise à jour des inconnues	106
	Calcul de l'erreur	106
	Test de convergence	106
	Stockage - impression des résultats	106
	Post-traitement	107
4.3	Fonctions spécifiques	107
4.4	Validation du code numérique Bil	108

4.1 Principe général

Le code Bil a pour objectif de modéliser des problèmes couplés dans de nombreux domaines d'étude : mécanique des matériaux, poromécanique, géomécanique, chimie des matériaux, électromagnétisme, etc. Il convient à la résolution de problèmes aux géométries 1D, 2D ou 3D, plane, axisymétrique ou sphérique, avec un ou plusieurs matériaux. Bil est un code grâce auquel un nouveau modèle peut être implémenté soit en utilisant la méthode des éléments finis, soit avec la méthode des volumes finis.

Bil a été développé par Patrick Dangla, du Laboratoire Navier en France. Les sources de Bil sont librement distribuées sous respect de la license publique générale GNU et peuvent être téléchargées à partir du site : <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil>.

Bil est écrit en langage C. Il a été développé sur un système d'exploitation de type Linux, mais quelques modifications peuvent être apportées pour l'adapter et le compiler sur Windows.

Bil se comporte comme un solveur. En effet, l'utilisateur dispose d'un grand nombre d'outils pour le calcul des fonctions d'interpolation dans le cas des éléments finis, des matrices de rigidité et de couplage, du résidu, pour l'inversion des diverses matrices pour la résolution du problème, pour tester la convergence de la solution et réitérer si nécessaire, et pour bien d'autres tâches nécessaires à la résolution d'un problème d'équations aux dérivées partielles. Le rôle de l'utilisateur est d'incorporer son modèle, avec les données, le maillage, les paramètres d'entrée et de sortie, les lois constitutives, et les équations et inconnues à résoudre. Il spécifie la méthode de résolution et fait appel aux fonctions pré-définies dans Bil pour la résolution du problème.

Bil peut être couplé à d'autres logiciels tels que Gmsh (www.geuz.org/gmsh/) et Cesar (www.itech-soft.com/cesar/) pour la définition du maillage et la visualisation graphique des résultats.

La version utilisée dans ce mémoire est la version bil-2.0 datée de Mai 2012. Les fonctions et fichiers pré-existants dans Bil varient d'une version à l'autre. Cependant, chaque nouvelle version permet de pouvoir compiler un modèle écrit pour une ancienne version à condition de le préciser au début du modèle (par exemple, la version 2.0 peut être compilée avec des modèles pour versions antérieures s'il est spécifié au début du code du modèle : `#include "OldMethods.h"`).

Lors de l'installation des sources de bil-2.0 et après sa compilation à l'aide des fichiers Makefile et make.inc, le projet complet est constitué des dossiers : `base`, `bin`, `doc`, `examples`, `hsl`, `lib` et `src`. Le dossier `base` stocke l'ensemble des dossiers contenant les fichiers d'entrée et de sortie pour un modèle donné. Ces dossiers sont utilisés pour la validation du code lors des modifications. `bin` contient les binaires pour l'exécution d'un calcul (bil-2.0.bin ou juste bil-2.0). La documentation liée à Bil est dans le dossier `doc`. Pour aider un nouvel utilisateur dans la création du fichier d'entrée et fichiers de données annexes, des exemples sont donnés dans `examples`. Le dossier `lib` contient les bibliothèques et enfin `src` contient tous les fichiers sources *.c, *.h.

4.2 Architecture du code

Lors de la résolution monolithique d'un problème entièrement couplé, toutes les inconnues sont résolues au même instant.

La figure 4.1 présente l'architecture globale du programme Bil, valable pour tout modèle, que ce soit pour un modèle en volumes finis ou en éléments finis.

Pour développer un nouveau modèle, l'utilisateur doit créer un fichier source pour le modèle ainsi qu'un fichier d'entrée. Pour la plupart des modèles, le fichier source est nommé "mNB.c", où NB fait référence au numéro du modèle choisi par le modélisateur, accompagné du fichier d'entrée nommé "mNB". Le fichier d'entrée doit être rangé dans un dossier du même nom placé dans le dossier **base** de Bil. Quant au fichier du modèle, celui-ci doit être rangé dans les sources **src** de Bil puis dans le dossier approprié où sont stockés les autres modèles.

Le modèle développé par l'utilisateur voit chacune de ses fonctions appelées au travers des différentes étapes du programme général.

4.2.1 Fichier d'entrée

Le fichier d'entrée, est décomposé en au moins douze mots-clés de quatre caractères : GEOM, MESH, MATE, FLDS, INIT, FUNC, COND, LOAD, POIN, DATE, OBJE, ALGO

GEOM permet de spécifier la dimension (1, 2 ou 3) du problème ainsi que sa symétrie (plan, axis ou sphe).

MESH contient le maillage, soit en faisant appel au fichier de maillage créé à l'aide d'un autre logiciel tel que Gmsh (format *.msh) ou Cesar-LCPC (format *.ces), soit en créant directement dans le fichier d'entrée le maillage. Ce dernier cas n'est possible que pour un maillage 1D. Dans ce dernier cas, la structure doit être la suivante :

- nombre de points délimitant la géométrie (sans tenir compte du maillage) de chaque matériau
- coordonnées de chaque point
- longueur du premier élément de maillage attaché au premier point
- nombre d'éléments par région géométrique
- numéro du matériau pour chaque région

MATE indique en premier lieu le numéro du modèle (NB) auquel se rapporte ce fichier de données puis détaille les valeurs de toutes les données appelées dans le modèle. Il y a autant de MATE que de matériau prévu dans le fichier de maillage.

FLDS prépare les valeurs utilisées pour les conditions initiales, aux limites et pour le chargement. Il faut commencer par donner le nombre de champs créés, puis chaque ligne correspond à un champ pour lequel on définit son type (**affine** par exemple), sa valeur (Val) et son gradient (Grad et Point). Donnons un exemple pour un problème 1D :

FLDS	mot clé : FLDS
1	nombre de champs définis : 1
Type = affine Val = 1.e6 Grad = -9.81 Point = 1.	champ affine défini par :
	$10^6 - 9.81(x - 1)$

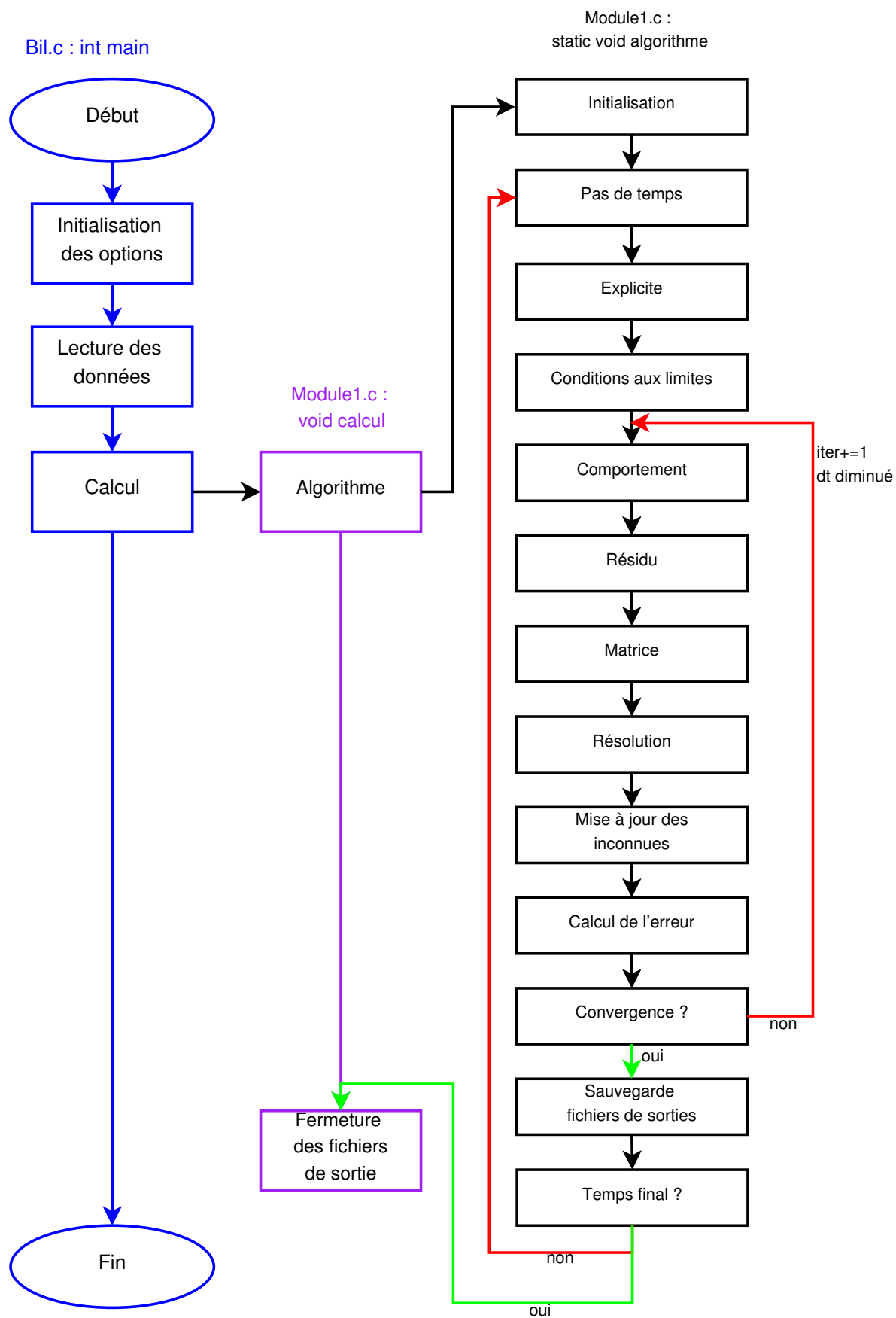


FIGURE 4.1 – Architecture globale du programme de calcul

INIT donne d'abord le nombre de conditions initiales. Puis, pour chacune d'elles, on donne la région sur laquelle cette condition sera valable (**Reg**), le nom de l'inconnue à laquelle elle se rapporte (**Unk**), et enfin le numéro du champ correspondant à la valeur de la condition initiale (**Field**). En l'absence de spécification de la condition initiale d'une inconnue, celle-ci est par défaut considérée égale à zéro dans tout le domaine. Si l'absence de condition initiale ne concerne qu'une région pour une inconnue, sur cette région, l'inconnue est prise égale à zéro.

FUNC est utilisé lorsque l'on souhaite appliquer une condition aux limites et/ou un chargement fonction du temps. Il faut commencer par écrire le nombre de fonctions à utiliser, puis pour chaque fonction, indiquer le nombre de points caractéristiques de la fonction (**N**) et les valeurs de $f(t)$ pour chaque point (**F(t)**).

COND sert à définir les conditions aux limites. Après avoir donné le nombre de conditions aux limites, on écrit la région où elles sont appliquées, l'inconnue concernée, le numéro de champ pour sa valeur, et enfin le numéro de sa fonction temporelle (**Function**). Par défaut, une inconnue n'ayant pas de condition aux limites précisée sur une région (respectivement sur aucune région du domaine géométrique) a son flux imposé à zéro pour cette région (resp. pour tout le domaine).

LOAD est destiné aux type et valeur des chargements. On commence de nouveau à indiquer le nombre de chargement détaillé, puis la région d'application, l'équation à laquelle ce chargement se rapporte (**Equ**), le type (**Type**) de chargement (force, pressure, flux, sig_ij, ...), le numéro du champ pour la valeur et enfin le numéro de la fonction du temps s'appliquant pour ce chargement.

POIN prépare les fichiers de sortie spatiale **mNB.pz**. Après avoir dénombré les points auxquels on souhaite sauvegarder pour tous les pas de temps la valeur des variables en sortie, on indique les coordonnées de chaque point de sortie.

DATE prépare les fichiers de sortie temporelle **mNB.tz**. Après avoir indiquer le nombre de date auxquelles on souhaite sauvegarder pour tous les nœuds géométriques la valeur des variables en sortie, on indique les dates.

OBJE indique, pour chaque inconnue, sa valeur objective. Cette valeur sert à affiner la tolérance pour l'inconnue concernée. Il est ainsi possible de définir des tolérances différentes selon l'inconnue et plus en rapport avec l'ordre de grandeur des valeurs imposées en conditions initiales et aux limites.

ALGO permet de spécifier le nombre limite d'itérations accepté (**Iter**), la tolérance (**Tol**), la possibilité ou non de reprendre un calcul (**Recom**), la valeur du pas de temps initial (**Dtini**), du pas de temps minimal (**Dtmin**), ou encore du pas de temps maximal (**Dtmax**).

4.2.2 Structure d'un modèle

Le modèle **mNB.c** créé par l'utilisateur doit contenir les dix ou onze méthodes (selon la version utilisée) définies dans la classe structure d'un modèle. Ces méthodes sont listées ci-dessous, d'une part pour les versions de Bil 1.8 et antérieures et pour les versions 2.0 et postérieures :

Méthode v1.8 et antérieures	Méthode v2.0 et postérieures	Description
dmNB	SetModelProp	Lecture des propriétés du modèle
dmNB	ReadMatProp	Lecture des propriétés du matériau
qmNB	PrintModelChar	Écriture d'un exemple commenté de données matériau
tbNB	DefineElementProp	Définition de la longueur des tableaux pour un élément des variables implicites et explicites
inNB	ComputeInitialState	Calcul des termes explicites et implicites initiaux
exNB	ComputeExplicitTerms	Calcul des termes explicites
mxNB	ComputeMatrix	Calcul de la matrice élémentaire
rsNB	ComputeResidu	Calcul du résidu
chNB	ComputeLoads	Calcul du résidu dû aux chargements
ctNB	ComputeImplicitTerms	Calcul des termes implicites et lois constitutives
soNB	ComputeOutputs	Calcul des quantités en sortie pour exploitation graphique

Les autres fonctions pouvant apparaître dans un modèle sont utilisées uniquement localement pour le modèle auquel on s'intéresse. En général, les autres fonctions créées permettent de calculer localement les termes des matrices élémentaires de rigidité et de couplage, ou de calculer le critère de rupture ou de plasticité lors de la prise en compte de phénomènes irréversibles.

Le fichier modèle `mNB.c` sera pris en compte à la compilation à condition de l'intégrer à la liste des modèles à compiler dans le fichier `models.inc` pour les versions allant jusqu'à la version 1.8 ou dans le fichier `ListOfModels.inc` à partir de la version 2.0.

4.2.3 Bil.c

L'ensemble des fonctions résumées dans la figure 4.1 forment les sources de Bil à ne pas modifier lors de la conception d'un nouveau modèle. Ces fonctions appellent au fur et à mesure les différentes sous-fonctions définies dans le modèle de l'utilisateur et listées ci-dessus. Nous allons maintenant détailler les étapes du calcul.

Pré-traitement

Lors de la compilation de Bil et de son modèle associé, le pré-traitement passe par l'inclusion de toutes les bibliothèques et headers inhérents au langage C et à Bil :

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <time.h>
```



```
#include "DataSet/DataSet.h"
#include "Libraries/lib.h"
#include "Help/Help.h"
#include "Modules/ModuleFiles/Module1.h"
#include "Outputs/OutputFiles.h"
#include "Models/Models.h"
#include "../BilVersion.h"
#include "../BilInfo.h"
```

Les fichiers *.h sont les fichiers appelés headers. Ils permettent de définir le prototype des fonctions définies dans les fichiers *.c. C'est aussi là qu'on définit les types personnalisés, les structures et les classes.

Afin de préparer le post-traitement via le logiciel libre Gmsh, il faut pré-traiter les données. Pour ce faire, il est nécessaire d'exécuter Bil avec l'option -i. Les fichiers nécessaires au post-traitement sont alors générés (fichiers mNB.graph.iperm et mNB.graph).

Maillage et lecture des données

Après compilation, l'exécution du calcul débute en entrant dans Bil.c et dans la fonction main (en arguments : int argc, char **argv et en sortie : int). Les options de méthode de résolution sont alors lues par la subroutine Options.c. Si l'utilisateur n'a pas spécifié de méthode de résolution dans le makefile, la méthode par défaut retenue est la méthode CROUT.

L'étape suivante consiste à lire le maillage et les données à l'aide du fichier "mNB" placé dans base. Si le fichier de données n'existe pas, une aide permet de le créer en lignes de commande au cours du lancement du calcul. Cette aide demande pour chacun des mot-clés listés ci-dessus les variables et conditions à écrire.

La lecture des données se fait par la fonction externe DataSet_Create (en entrée : char *filename, Options_t *opt et en sortie la structure DataSet_t*). Cette fonction appelle de nombreuses sous-fonctions pour lire chaque mot-clé (par exemple : Geometry_Create, Materials_Create, Mesh_Create, etc.). Les données sont enregistrées dans jdd.

Le calcul peut alors commencer dans la fonction calcul(DataSet_t *jdd) dans Module1.c.

4.2.4 Algorithme du calcul

Dans Module1.c, la fonction algorithme(jdd,sol,solver,outputfiles) représente le cœur du calcul.

Initialisation

Après allocation de la mémoire nécessaire au stockage des variables et des pointeurs, l'initialisation de ceux-ci se fait par la fonction initialise. Dans cette fonction, une boucle sur les nœuds est faite afin d'attribuer à chaque nœud de chaque élément la valeur imposée initialement aux inconnues. Lorsque l'élément en cours a la même dimension que le problème, la partie initialisation du modèle (inNB) est parcourue. Les variables implicites

et explicites du modèle sont alors initialisées et stockées dans les vecteurs les contenant, et ce pour chaque point d'interpolation de l'élément en cours.

Sauvegarde

À la fin de l'étape d'initialisation, les valeurs de variables choisies en sortie sont sauvegardées pour tous les nœuds à $t = t_0$ et pour tous les points auxquels on souhaite sauvegarder les variables grâce aux fonctions `sauvep` et `sauvet`.

À partir de ce stade, les étapes suivantes seront réalisées au sein d'une boucle sur les dates et pas de temps, jusqu'à égalité entre le temps en cours de résolution et le temps final. Le premier pas de temps `dt` choisi est égal à `Dtini` défini dans le fichier de données. Il s'agit maintenant de chercher la solution du problème au temps $t = t_0 + dt$.

Calcul des termes explicites

Les termes explicites sont calculés en fonction de la solution convergée au pas de temps précédent `T_n` ou en fonction des valeurs initiales lors du premier passage dans `explicite`. La valeur de ces variables restera constante pour toutes les itérations du pas de temps en cours. En pratique et en général, les variables calculées dans cette fonction représentent les coefficients des flux de transport (hydrique, chimique, thermique, ou autre).

La fonction `explicite` permet de calculer les termes explicites par une boucle sur les éléments et sur leurs nœuds. De même que pour la fonction d'initialisation, lorsque la dimension de l'élément en cours égale celle du problème, le programme parcourt la fonction `exNB` du modèle souhaité. Les variables explicites sont stockées pour chaque point d'intégration de chaque élément dans le pointeur leur étant alloué.

Initialisation des inconnues et Conditions aux limites

On se place maintenant à l'instant $T_1 = T_n + DT_1$ avec $DT_1 = dt$. Pour chaque nœud, les inconnues de l'instant T_1 , notées `u_1`, sont initialisées par les inconnues `u_n` convergées à l'instant précédent T_n . Puis on attribue aux inconnues aux nœuds concernés les conditions aux limites définies dans le fichier de données.

Équations constitutives

Il s'ensuit le calcul des termes implicites et la déclaration des équations constitutives du modèle à l'aide de la fonction `comportement`. Dans cette fonction, une boucle sur les éléments et leurs nœuds est menée. Quand les dimensions de l'élément en cours et du problème coïncident, le calcul se poursuit dans la fonction `ctNB` du modèle `mNB.c`. En prenant l'exemple d'un problème purement mécanique, c'est dans cette fonction `ctNB` qu'est définie la loi de comportement du matériau. Au cours de cette étape, les variables nouvellement calculées pour chaque point d'intégration sont sauvegardées dans leur vecteur de stockage destiné.

Calcul du résidu

La méthode de résolution du problème ici retenue en éléments finis est la résolution de l'équation $[\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{u}] = [\mathbf{b}]$ dans laquelle $[\mathbf{A}]$ représente les matrices de rigidité, $[\mathbf{u}]$ le vecteur des inconnues à résoudre, et $[\mathbf{b}]$ le résidu.

Le résidu est calculé par la fonction `residu` à chaque itération. De nouveau, une boucle sur les éléments et leurs nœuds est effectuée et lorsque la dimension de l'élément est identique à celle du problème, le calcul se poursuit dans la fonction `rsNB` du modèle. Dans cette fonction, pour chaque point d'intégration est calculé le résidu. À l'issue de ces boucles sur éléments et nœuds sont obtenus les vecteurs de résidus élémentaires. Le calcul retourne dans la fonction `residu` où sont assemblés les vecteurs de résidus élémentaires en un seul vecteur.

Les chargements imposés, fixés dans `LOAD` du fichier de données, sont alors intégrés au problème. Dans la boucle sur les éléments et leurs nœuds, la fonction `chNB` du modèle est parcourue pour chaque point d'intégration pour calculer les résidus liés aux chargements. Après assemblage, on obtient le vecteur global des résidus du problème.

Calcul des matrices de rigidité et de couplage

Le calcul se poursuit par la formation des matrices de rigidité et de couplage grâce à la fonction `matrice` qui fait appel à la fonction `mxNB` du modèle. Cette fonction permet d'écrire les matrices de rigidité et de couplage pour former les matrices élémentaires dérivant directement de la formulation variationnelle du problème. L'écriture de ces matrices est assistée par des fonctions pré-définies dans `Bil` telles que `mxrig` ou `mxcond` par exemple (cf section 4.3). Après obtention des matrices élémentaires pour chaque point d'intégration, ces dernières sont assemblées dans la fonction `matrice` en matrices globales.

Il est à noter que dans la plupart des modèles préexistants de `Bil`, le tenseur des contraintes σ a 9 composantes. La matrice de rigidité relative à l'équation d'équilibre mécanique contient ainsi 81 termes. La considération de 9 composantes pour le tenseur des contraintes reflète la possible non utilisation de la symétrie du tenseur, ouvrant alors le champ à l'utilisation de milieux de Cosserat par exemple pour l'étude des effets de la microstructure dans les mécanismes de localisation.

Résolution du système d'équations

La fonction `Solver_Solve` permet de résoudre le système formé des matrices globales, du vecteur des résidus calculés pour l'itération en cours ainsi que du vecteur des inconnues à résoudre. En fonction des options de résolution choisies par l'utilisateur, la fonction `Solver_Solve` fait appel soit à l'algorithme de Crout (`resolCROUT`) soit à la méthode SuperLU (`resolSLU`). Par défaut, la méthode de Crout est celle retenue. Elle consiste à décomposer la matrice carrée $[\mathbf{A}]$ composée de la matrice globale de rigidité et de couplage par la méthode LU.

La résolution globale du système d'équations se base sur la méthode de Newton-Raphson.

Mise à jour des inconnues

Une fois le système d'équations résolu, les inconnues u_1 sont mises à jour avec leur valeur en résultant pour tous les nœuds du système géométrique.

Calcul de l'erreur

L'erreur, err , initialisée à zéro, est estimée pour chaque inconnue en chaque nœud. Elle est égale à la variation de l'inconnue regardée entre deux itérations divisée par sa tolérance et sa valeur objective (grandeurs définies dans le fichier de données dans les sections **OBJE** et **ALGO**). L'erreur finale retenue est la valeur maximale des erreurs de tous les nœuds et toutes les inconnues.

Test de convergence

Afin d'établir la convergence ou non de la solution, l'erreur calculée précédemment est comparée à la tolérance définie par l'utilisateur.

Si l'erreur est inférieure à cette tolérance, la solution est considérée comme convenable et convergée.

Si l'erreur est supérieure à la tolérance, le système n'a pas convergé et une nouvelle itération pour le pas de temps en cours doit être faite. Si le nombre d'itérations est supérieur ou égal au maximum d'itérations fixé dans le fichier de données, le calcul est interrompu et le système n'a définitivement pas convergé¹. Dans le cas où une autre itération est possible, le calcul reprend à partir de l'évaluation des termes implicites et du calcul des lois constitutives. Les inconnues u_1 considérées sont celles résultant de la résolution du système non convergé de l'itération précédente. Les variables explicites et valeurs des inconnues au pas de temps précédent u_n ne varient pas au cours de toutes les itérations d'un pas de temps.

Stockage - impression des résultats

Après convergence du système à résoudre au pas de temps en cours, les variables sélectionnées en sortie dans la sous-fonction **soNB** du modèle sont stockées dans les fichiers de sortie **mNB.pi**. Si le temps à stocker coïncide avec un des temps de sortie, les variables pour tous les nœuds sont aussi stockées dans le fichier **mNB.ti**.

Dans la console de lancement du calcul, après convergence à l'étape **Step** du temps t , il s'affiche aussi :

Step 1 $t = 1.000000e+00$ ($dt = 1.00e+00$) (p_l)**Error** = $1.97e-15$ (2 iters)

où dt est la valeur du pas de temps utilisé, l'inconnue affichée entre parenthèses (ici (p_l)) est l'inconnue sur laquelle la plus grande erreur a été calculée, avec valeur de cette erreur (**Error**) et enfin le nombre d'itérations menées avant convergence du système (ici, deux itérations ont été nécessaires pour le premier pas de temps).

1. Si une reprise complète du pas de temps en cours est prévue, le calcul reprend depuis la toute première itération du pas de temps en cours, avec un plus petit pas de temps, et dans la limite du nombre de recommencements prévus.

Post-traitement

À la fin du calcul, quand le temps final a été atteint, les fichiers de sortie `mNB.pi` et `mNB.ti` sont complets. La visualisation des résultats peut se faire directement avec Gnuplot² par exemple, de préférence après avoir créé un fichier de commande explicitant les courbes que l'on souhaite tracer.

Il est aussi possible de visualiser graphiquement les résultats via le logiciel Gmsh. Pour ce faire, dans l'interface des lignes de commande, il suffit d'exécuter Bil avec l'option `-p` pour générer les fichiers de post-processeur nommés `mNB.posi` et de les lire avec Gmsh.

À l'issue du calcul, un autre fichier nommé `mNB.sto` est créé et enregistre les valeurs des variables au temps final. Après avoir renommé ce fichier `mNB.cont`, il est possible d'imposer de nouvelles conditions aux limites ou de nouveaux paramètres dans le fichier de données. Le fichier `mNB.cont` sert alors comme point de départ au nouveau calcul avec les nouvelles conditions pour des temps supérieurs au temps final du premier calcul.

4.3 Fonctions spécifiques à un modèle résolu par la méthode des éléments finis

Dans cette partie, nous nous intéressons à mettre en avant quelques fonctions préexistantes dans Bil et qui seront fort utiles à l'utilisateur et au développeur d'un modèle aux éléments finis.

<code>chsurf</code>	Calcul du résidu dû aux chargements de surface
<code>courbe</code>	Don de la valeur d'une courbe définie dans le fichier de données en un point donné
<code>dcourbe</code>	Don de la valeur de la dérivée d'une courbe définie dans le fichier de données en un point donné
<code>def</code>	Calcul du tenseur des déformations à partir du vecteur inconnu lié aux déplacements
<code>grad</code>	Calcul du gradient d'une inconnue
<code>j2</code>	Calcul du second invariant des contraintes
<code>mxcond</code>	Calcul de la matrice élémentaire de conduction de type $\int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}\alpha\mathbf{B}d\Omega$
<code>mxcp1</code>	Calcul de la matrice élémentaire de couplage de type $\int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}\alpha\mathbf{N}d\Omega$
<code>mxmass</code>	Calcul de la matrice de masse de type $\int_{\Omega} {}^t\mathbf{N}\alpha\mathbf{N}d\Omega$
<code>mxrig</code>	Calcul de la matrice élémentaire de rigidité pour le terme $\int_{\Omega} {}^t\mathbf{B}^u\mathbb{D}\mathbf{B}^ud\Omega$ de l'équation relative à l'équilibre mécanique
<code>param</code>	Interpolation de la valeur de l'inconnue en un point d'interpolation donné en fonction des valeurs des inconnues aux noeuds
<code>rscont</code>	Calcul du résidu dû aux contraintes
<code>rsflux</code>	Calcul du résidu dû aux forces provenant d'un flux
<code>rsmass</code>	Calcul du résidu dû aux forces de masse

2. Gnuplot est un programme librement distribué, compatible sur de nombreuses plate-formes, qui permet de tracer des courbes même en 3D. Il fonctionne de manière interactive par l'intermédiaire de commandes simples. Les instructions se transmettent soit en les tapant directement à l'invite de commande soit à partir d'un fichier de commande (type batch).

4.4 Validation du code numérique Bil

Le code numérique Bil, d'un point de vue uniquement solveur, a été validé par son développeur. Toute version téléchargée directement depuis le site :

<http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil>

correspond à une version stable, exceptée si elle est explicitement notifiée différemment.

De nombreux modèles existent dans la base de Bil téléchargeable. Pour certains d'entre eux, ils ont fait l'objet de publications scientifiques, que ce soit pour une implémentation par la méthode des éléments finis ou par la méthode des volumes finis. Citons par exemple les travaux de (Dridi, 2005), (Nikoosokhan et al., 2012), (Shen, 2013) et (Morandeau, 2014).

Cette présentation non exhaustive du code de calcul Bil n'est qu'un point de départ vers l'implémentation d'un nouveau modèle dans ce code. L'objet de la thèse n'étant pas de mettre au point un manuel du principe et d'utilisation de Bil, nous avons choisi de montrer les diverses options possibles sans pour autant détailler le mode d'utilisation de toutes les fonctions pouvant exister dans Bil.

Chapitre 5

Validation du modèle HCM et simulations

Sommaire

5.1	Implémentation du modèle HCM dans le code Bil	110
5.2	Validation des processus découplés du modèle HCM	114
5.2.1	Processus de déformations	114
	Élasticité	114
	Élasticité endommageable	116
5.2.2	Transport d'une espèce chimique par diffusion	119
	Solution analytique	120
	Maillage et conditions aux limites	120
	Résultats et comparaisons	120
5.2.3	Processus de consolidation	122
	Solution analytique	122
	Maillage et conditions aux limites	123
	Résultats	123
5.3	Simulation de la carbonatation d'un échantillon	125
5.3.1	Présentation de l'étude expérimentale menée par (Fabbri et al., 2009)	126
5.3.2	Modélisation de la carbonatation	126
	Paramètres de l'échantillon modélisé	126
	Maillage et conditions aux limites	127
	Résultats	128
5.3.3	Modélisation des essais mécaniques	131
	Description du problème et maillage	131
	Conditions aux limites	131
	Résultats	131
5.4	Retour d'expérience des simulations	134
5.4.1	Pas de temps et pas d'espace	134
5.4.2	Choix des éléments	135
5.4.3	Oscillations liées aux termes de transport	136
5.4.4	Oscillations liées aux réactions chimiques et raideur du front réactif	137

Dans ce dernier chapitre sont présentés les résultats des calculs menés avec le modèle chimio-poromécanique (HCM) présenté dans le chapitre 3 implémenté dans le code Bil avec la méthode des éléments finis. Un modèle numérique traitant des couplages multi-physiques implique un haut degré de complexité. Les différents processus présentent des caractéristiques particulières, telles que les non-linéarités ou les divers degrés d'interaction, qui rendent difficile la validation complète du modèle. Des tests de benchmark nécessitent d'être menés, afin de comparer nos simulations numériques à des solutions analytiques ou à des modèles empiriques ayant fait leurs preuves. Après avoir explicité de manière pratique la forme des matrices utilisées pour notre modèle, nous procéderons à des benchmarks menés sur les processus multi-physiques pris individuellement, puis nous modéliserons des phénomènes couplés avant de comparer notre modèle numérique à une étude chimio-poromécanique expérimentale issue de la littérature scientifique.

5.1 Implémentation du modèle chimio-poromécanique 2D en éléments finis dans le code numérique Bil

La méthode de Galerkin que l'on suit ici consiste à choisir les mêmes fonctions d'interpolation dans l'espace pour tous les degrés de libertés. Ainsi, les matrices d'interpolation \mathbf{N}^u , \mathbf{N}^p , \mathbf{N}^c , \mathbf{N}^ξ introduites au chapitre 3, à la section 3.3.1, sont indifférenciées et notées \mathbf{N} , quel que soit le degré de liberté considéré.

Dans le cas de l'étude d'une géométrie en deux dimensions, deux types de problèmes peuvent être étudiés : une analyse en déformations planes ou en axisymétrie.

De notre problème émergent 5 degrés de liberté, à savoir :

- en déformations planes : les degrés de liberté sont le déplacement horizontal, $u_x(\mathbf{x}, t)$, le déplacement vertical, $u_y(\mathbf{x}, t)$, la pression du fluide, $p_l(\mathbf{x}, t)$, la concentration en CO_2 , $c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t)$ et l'avancement de réaction, $\xi(\mathbf{x}, t)$. \mathbf{x} est le vecteur de coordonnées en 2D : $\mathbf{x} = \{x, y\}$.
- en axisymétrie : les degrés de liberté sont le déplacement radial, $u_r(\mathbf{x}, t)$, le déplacement axial, $u_z(\mathbf{x}, t)$, la pression du fluide, $p_l(\mathbf{x}, t)$, la concentration en CO_2 , $c_{\text{CO}_2}(\mathbf{x}, t)$ et l'avancement de réaction, $\xi(\mathbf{x}, t)$. \mathbf{x} est le vecteur de coordonnées en 2D : $\mathbf{x} = \{r, z\}$.

Pour plus de clarté, la suite sera développée dans le cadre des déformations planes, mais la discrétisation reste la même dans le cas de l'axisymétrie en considérant le vecteur approprié de coordonnées (x devient r et y devient z).

Le calcul des fonctions de forme pour un élément quelconque peut être assez compliqué. C'est pourquoi on se ramène souvent à un élément dit de référence, à partir duquel on peut générer tous les éléments d'une même famille par une transformation géométrique. Les fonctions de forme sont alors calculées sur cet élément de référence, et le transfert des grandeurs sur l'élément réel est effectué grâce à la connaissance de la transformation géométrique. Les points de l'élément de référence sont décrits en termes de coordonnées

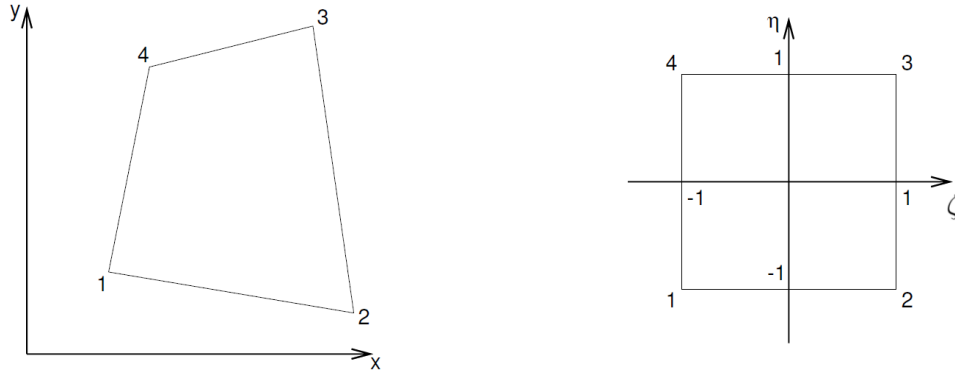


FIGURE 5.1 – Correspondance entre un élément réel et un élément de référence pour des quadrangles

paramétriques (ζ, η) dans le cas d'une géométrie à deux dimensions. La transformation permettant de transformer les sommets et côtés de l'élément de référence en sommets et côtés de l'élément réel doit être bijective.

Les éléments discrétisés choisis dans cette étude sont des quadrangles linéaires à quatre nœuds isoparamétriques. Par conséquent, l'élément fini de référence est un carré, et ses quatre coins sont les quatre nœuds ayant pour coordonnées, dans l'espace de référence :

$$a_1 = (-1, -1) ; a_2 = (1, -1) ; a_3 = (1, 1) ; a_4 = (-1, 1) ;$$

Les coordonnées sont interpolées par \mathbf{N} , le vecteur des fonctions bilinéaires d'interpolation, selon l'expression :

$$x = \mathbf{N} \cdot \mathbf{x} = N_1 x_1 + N_2 x_2 + N_3 x_3 + N_4 x_4 \quad (5.1a)$$

$$y = \mathbf{N} \cdot \mathbf{y} = N_1 y_1 + N_2 y_2 + N_3 y_3 + N_4 y_4 \quad (5.1b)$$

où les composantes du vecteur des fonctions de forme, en coordonnées de référence (ζ, η) , pour un élément de référence carré, sont linéaires et s'expriment par les relations :

$$\mathbf{N} = \begin{Bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{4}(1 - \zeta)(1 - \eta) \\ \frac{1}{4}(1 + \zeta)(1 - \eta) \\ \frac{1}{4}(1 + \zeta)(1 + \eta) \\ \frac{1}{4}(1 - \zeta)(1 + \eta) \end{Bmatrix} \quad (5.2)$$

Les champs inconnus sont approximés sur un élément à partir des fonctions d'interpolations et de leurs valeurs aux nœuds :

$$\begin{cases} u_x(\mathbf{x}, t) = \mathbf{N}_e \tilde{\mathbf{u}}_{x,e}(t) \\ u_y(\mathbf{x}, t) = \mathbf{N}_e \tilde{\mathbf{u}}_{y,e}(t) \\ p_l(\mathbf{x}, t) = \mathbf{N}_e \tilde{\mathbf{p}}_{l,e}(t) \\ c_{CO_2}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{N}_e \tilde{\mathbf{c}}_{CO_2,e}(t) \\ \xi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{N}_e \tilde{\xi}_e(t) \end{cases} \quad (5.3)$$

Comme il a été décrit dans le chapitre 4 relatif à la présentation du code de calcul Bil en éléments finis, (section 4.2.4), les tenseurs de contraintes et déformations ont neuf composantes, quelle que soit la dimension, permettant ainsi d'être adapté au cas très général de la non symétrie du tenseur des contraintes. Ainsi, on définit les vecteurs des contraintes et des déformations par :

$$\boldsymbol{\sigma} = {}^t\{\sigma_{xx} \ \sigma_{xy} \ \sigma_{xz} \ \sigma_{yx} \ \sigma_{yy} \ \sigma_{yz} \ \sigma_{zx} \ \sigma_{zy} \ \sigma_{zz}\} \quad (5.4)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = {}^t\{\varepsilon_{xx} \ \varepsilon_{xy} \ \varepsilon_{xz} \ \varepsilon_{yx} \ \varepsilon_{yy} \ \varepsilon_{yz} \ \varepsilon_{zx} \ \varepsilon_{zy} \ \varepsilon_{zz}\} \quad (5.5)$$

Le vecteur identité par :

$$\mathbf{1} = {}^t\{1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1\} \quad (5.6)$$

Le tenseur d'élasticité d'ordre quatre, \mathbf{D}_e , tel que :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}_e \boldsymbol{\varepsilon} \quad (5.7)$$

contient 81 termes et est représenté par la matrice suivante :

$$\mathbf{D}_e = \begin{bmatrix} D_{1111} & D_{1112} & D_{1113} & D_{1121} & D_{1122} & D_{1123} & D_{1131} & D_{1132} & D_{1133} \\ D_{1211} & D_{1212} & D_{1213} & D_{1221} & D_{1222} & D_{1223} & D_{1231} & D_{1232} & D_{1233} \\ D_{1311} & D_{1312} & D_{1313} & D_{1321} & D_{1322} & D_{1323} & D_{1331} & D_{1332} & D_{1333} \\ D_{2111} & D_{2112} & D_{2113} & D_{2121} & D_{2122} & D_{2123} & D_{2131} & D_{2132} & D_{2133} \\ D_{2211} & D_{2212} & D_{2213} & D_{2221} & D_{2222} & D_{2223} & D_{2231} & D_{2232} & D_{2233} \\ D_{2311} & D_{2312} & D_{2313} & D_{2321} & D_{2322} & D_{2323} & D_{2331} & D_{2332} & D_{2333} \\ D_{3111} & D_{3112} & D_{3113} & D_{3121} & D_{3122} & D_{3123} & D_{3131} & D_{3132} & D_{3133} \\ D_{3211} & D_{3212} & D_{3213} & D_{3221} & D_{3222} & D_{3223} & D_{3231} & D_{3232} & D_{3233} \\ D_{3311} & D_{3312} & D_{3313} & D_{3321} & D_{3322} & D_{3323} & D_{3331} & D_{3332} & D_{3333} \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

Les composantes sont calculées à partir des modules mécaniques K et G , avec, $\forall i = \{1, 3\}$ et $\forall j = \{1, 3\}$:

$$\mathbf{D}_e = \begin{cases} D_{iijj} = K - \frac{2}{3}G \\ D_{ijji} = G \\ D_{ijjj} = G \end{cases} \quad (5.9)$$

Le vecteur généralisé des déplacements est défini par :

$$\tilde{\mathbf{u}}(t) = {}^t\{u_{x_1} \ u_{y_1} \ u_{x_2} \ u_{y_2} \ u_{x_3} \ u_{y_3} \ u_{x_4} \ u_{y_4}\} \quad (5.10)$$

Pour ce qui est des déformations, leur approximation est donnée par :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{B}_e \tilde{\mathbf{u}}_e(t) \quad (5.11)$$

avec :

$$\tilde{\mathbf{u}}_e(t) = \begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{u}}_{x,e}(t) \\ \tilde{\mathbf{u}}_{y,e}(t) \end{Bmatrix} \quad (5.12)$$

\mathbf{B}_e étant la dérivée spatiale de \mathbf{N}_e , \mathbf{B}_e dépend du système de coordonnées considéré et diffère donc selon le type d'analyse axysymétrique ou en déformations planes :

en déformations planes :

$$\mathbf{B}_e = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial x} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial x} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial x} & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial x} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial x} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial y} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial x} \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial y} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial y} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

en axisymétrie :

$$\mathbf{B}_e = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial r} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial r} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial r} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial r} & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial r} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_1}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_2}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_3}{\partial r} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial z} & \frac{1}{2} \frac{\partial N_4}{\partial r} \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial z} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial z} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial z} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{N_1}{r_m} & 0 & \frac{N_2}{r_m} & 0 & \frac{N_3}{r_m} & 0 & \frac{N_4}{r_m} & 0 \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

où r_m est la rayon moyen de l'élément.

Pour les inconnues autres que le champ de déplacement, leur dérivée spatiale est donnée par :

$$\begin{cases} \mathbf{grad} \, p_l(\mathbf{x}, t) = \mathbf{B}_e^p \tilde{\mathbf{p}}_{l,e}(t) \\ \mathbf{grad} \, c_{CO_2}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{B}_e^c \tilde{\mathbf{c}}_{CO_2,e}(t) \\ \mathbf{grad} \, \xi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{B}_e^\xi \tilde{\xi}_e(t) \end{cases} \quad (5.15)$$

avec, pour une configuration en déformations planes :

$$\mathbf{B}_e = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & \frac{\partial N_2}{\partial x} & \frac{\partial N_3}{\partial x} & \frac{\partial N_4}{\partial x} \\ \frac{\partial N_1}{\partial y} & \frac{\partial N_2}{\partial y} & \frac{\partial N_3}{\partial y} & \frac{\partial N_4}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

et pour une configuration axisymétrique :

$$\mathbf{B}_e = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial r} & \frac{\partial N_2}{\partial r} & \frac{\partial N_3}{\partial r} & \frac{\partial N_4}{\partial r} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial N_1}{\partial z} & \frac{\partial N_2}{\partial z} & \frac{\partial N_3}{\partial z} & \frac{\partial N_4}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

5.2 Validation des processus découplés du modèle HCM

5.2.1 Processus de déformations

Élasticité

Le premier test de validation que nous avons mené consiste à comparer nos simulations purement mécaniques et élastiques à la solution analytique existant pour une expansion de cavité dans une configuration unidimensionnelle (axisymétrie et déformations planes). On se place dans des conditions drainées, pour un milieu non-pesant et sans contraintes initiales. Dans un premier temps, nous développons le calcul de la solution analytique.

Considérons un cylindre creux vertical de rayon intérieur 1m et de rayon extérieur 100 m, pour se placer loin de l'axe du cylindre. On se place dans une configuration de déformations planes, à laquelle s'ajoute la prise en compte de la symétrie cylindrique du problème. C'est pourquoi on est ramené à une géométrie unidimensionnelle. Le déplacement est alors purement radial et on peut écrire : $\mathbf{u} = u(r)\mathbf{e}_r$, \mathbf{e}_r étant le vecteur unitaire radial. Tenseurs des contraintes et des déformations sont diagonaux et s'écrivent :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_r & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{bmatrix} \quad ; \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_r & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

La loi de comportement élastique purement mécanique (en contraintes effectives) se traduit, pour chaque composante, par les relations :

$$\sigma_r = \left(K - \frac{2}{3}G \right) (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta) + 2G\varepsilon_r \quad (5.19a)$$

$$\sigma_\theta = \left(K - \frac{2}{3}G \right) (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta) + 2G\varepsilon_\theta \quad (5.19b)$$

$$\sigma_z = \left(K - \frac{2}{3}G \right) (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta) \quad (5.19c)$$

L'équilibre mécanique conduit à l'expression suivante :

$$\sigma_\theta = \sigma_r + r \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} \quad (5.20)$$

où r est la distance à l'axe de symétrie du cylindre.

Enfin, les composantes des déformations peuvent s'écrire, en fonction des déplacements et de la coordonnée, par :

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r} \quad (5.21a)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{u}{r} \quad (5.21b)$$

Les équations (5.21) sont injectées dans les équations (5.19), puis on remplace dans l'équation (5.20), ce qui conduit à l'équation différentielle en déplacements suivante pour le problème mécanique élastique:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} = 0 \quad (5.22)$$

Cette équation différentielle a pour solution $u(r)$:

$$u(r) = \frac{A}{r} + Br \quad (5.23)$$

où A et B sont des constantes que l'on détermine à l'aide des conditions aux limites en déplacements que l'on impose :

$$\begin{cases} u(r_{int}, t) = u_i \\ u(r_{ext}, t) = u_e \end{cases} \quad (5.24)$$

r_{int} et r_{ext} sont les rayons intérieurs et extérieurs de la section cylindrique.

Après développements, il vient :

$$A = r_{ext} \frac{u_e - u_i \frac{r_{ext}}{r_{int}}}{1 - \left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)^2} \quad (5.25a)$$

$$B = \frac{1}{r_{int}} \frac{u_i - u_e \frac{r_{ext}}{r_{int}}}{1 - \left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)^2} \quad (5.25b)$$

L'application numérique de la solution analytique a pour conditions aux limites :

$$\begin{cases} u_i = 0.01 \text{ m} \\ u_e = 0 \text{ m} \end{cases} \quad (5.26)$$

Parallèlement, on modélise à l'aide de notre modèle numérique les mêmes conditions que celles considérées pour le calcul de la solution analytique. La figure 5.2 illustre les déplacements calculés, d'une part, via la solution analytique, et d'autre part, résultants de notre modèle.

Les deux courbes se superposant bien, le modèle est validé pour le comportement mécanique purement élastique.

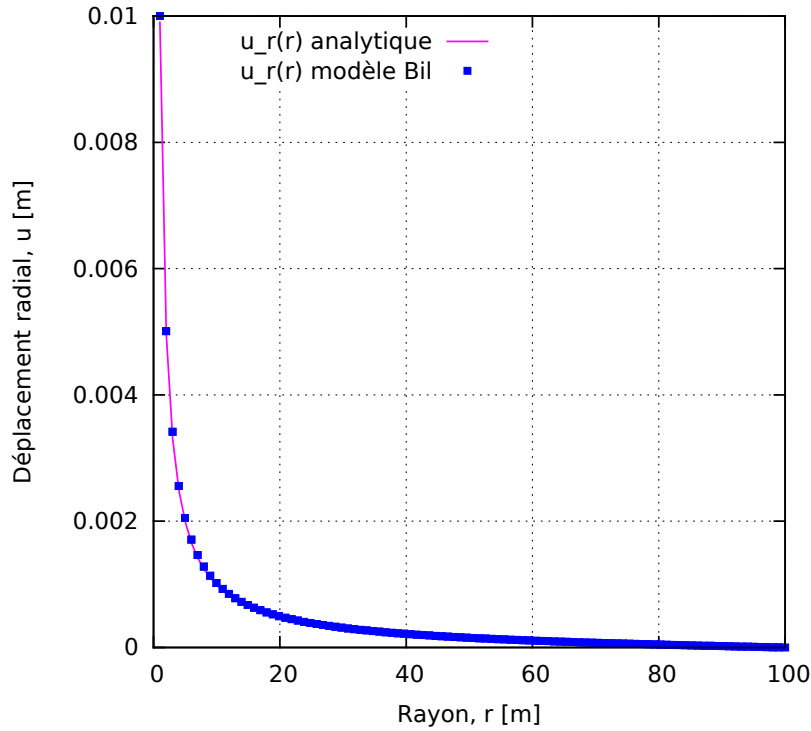


FIGURE 5.2 – Comparaison des déplacements radiaux de la solution analytique et de la simulation pour un problème mécanique unidimensionnel (loi de comportement élastique linéaire isotrope)

Élasticité endommageable

La validation du choix de modélisation de l'endommagement mécanique s'effectue par comparaison avec des résultats expérimentaux extraits de la bibliographie scientifique. On cherche alors à réaliser des essais triaxiaux de laboratoire effectués en conditions drainées sur des échantillons d'argilite de l'Est n'ayant subi aucune altération chimique préalable. Il s'agit donc de tests purement mécaniques, et les degrés de libertés liés à la pression de fluide, concentration de dioxyde de carbone et avancement chimique sont bloqués. Les résultats expérimentaux proviennent des études présentées dans (Homand et al., 2002), (Chiarelli and Shao, 2002) et (Chiarelli et al., 2003). Les principaux paramètres mécaniques résultent des essais expérimentaux menés dans (Homand et al., 2002) et identifiés dans (Chiarelli and Shao, 2002) et (Chiarelli et al., 2003). Nous n'avons retenu que les paramètres nécessaires à notre modèle et présentés dans le tableau 5.1 pour mener les simulations du comportement mécanique endommageable de l'argilite de l'Est présentées dans la suite.

Le module de Young E_0 et le coefficient de Poisson ν_0 pour l'argilite de l'Est a priori saine proviennent de (Chiarelli and Shao, 2002) et ont été déterminés à l'aide des essais conduits par (Homand et al., 2002), sur les phases de déchargement des premiers cycles de chargement-déchargement des essais triaxiaux. Les modules élastiques du matériau sain, K_0 et G_0 , ont alors pu être calculés à l'aide des formules classiques de l'élasticité linéaire :

$$K_0 = \frac{E_0}{3(1 - 2\nu_0)} \quad (5.27a)$$

Paramètre	Description	Unité	Valeur
E_0	Module d'Young	MPa	$12.2 \cdot 10^3$
ν_0	Coefficient de Poisson	-	0.16
K_0	Module de compressibilité volumique	MPa	$3.89 \cdot 10^3$
G_0	Module de cisaillement	MPa	$3.68 \cdot 10^3$
φ	Angle de frottement	°	22.56
c	Cohésion	MPa	5.19
ϕ_f	Porosité	-	0.1184
d_0	Endommagement initial	-	0

TABLE 5.1 – Paramètres mécaniques de l'Argilite de l'Est

$$G_0 = \frac{E_0}{2(1 + \nu_0)} \quad (5.27b)$$

La porosité de l'argilite de l'Est a été calculée dans (Homand et al., 2002) à partir des résultats de mesure de porosimétrie au mercure et sous l'hypothèse de pores cylindriques, bien que cet essai et les hypothèses associées puissent être controversées pour le calcul de porosité d'un matériau argileux.

Enfin, les résultats des essais triaxiaux menés à la rupture et rapportés dans le plan σ_m - q pour le critère de Drucker-Prager ont permis de déterminer les paramètres nécessaires à l'évaluation du critère d'endommagement, à savoir la cohésion, c , et l'angle de frottement φ . En notant α_m^p la pente de la courbe $q = f(\sigma_m)$ et c^p son ordonnée à l'origine, on a :

$$\alpha_m^p = \frac{6 \sin(\varphi)}{3 - \sin(\varphi)} \quad (5.28a)$$

$$c^p = c \frac{6 \cos(\varphi)}{3 - \sin(\varphi)} \quad (5.28b)$$

Les valeurs des paramètres utilisés dans les simulations du comportement mécanique endommageable de l'argilite de l'Est sont résumées dans le tableau 5.1.

Domaine et conditions aux limites Les simulations menées modélisent le comportement mécanique endommageable d'échantillons à géométrie cylindrique de diamètre 40 mm et de hauteur 40 mm. Compte-tenu de la géométrie, de l'isotropie attribuée au matériau et du chargement dans les essais étudiés, on se ramène à une configuration axisymétrique et seul le quart de l'échantillon est modélisé.

Pour tous les essais modélisés, les déplacements radiaux sont bloqués sur l'axe et les déplacements verticaux sont bloqués sur le bord inférieur. L'essai modélisé est un essai de compression triaxiale. Une première phase de confinement consiste à exercer une contrainte de compression ($\Delta\sigma = \sigma_c$) sur les faces supérieure et latérale externe. Puis la pression de confinement est maintenue sur la frontière latérale ($\Delta\sigma = 0$) et un taux de déplacement vertical est imposé en tête de l'échantillon. Les degrés de liberté autres que ceux liés à la mécanique (déplacements et contraintes) sont bloqués pour l'ensemble de l'échantillon.

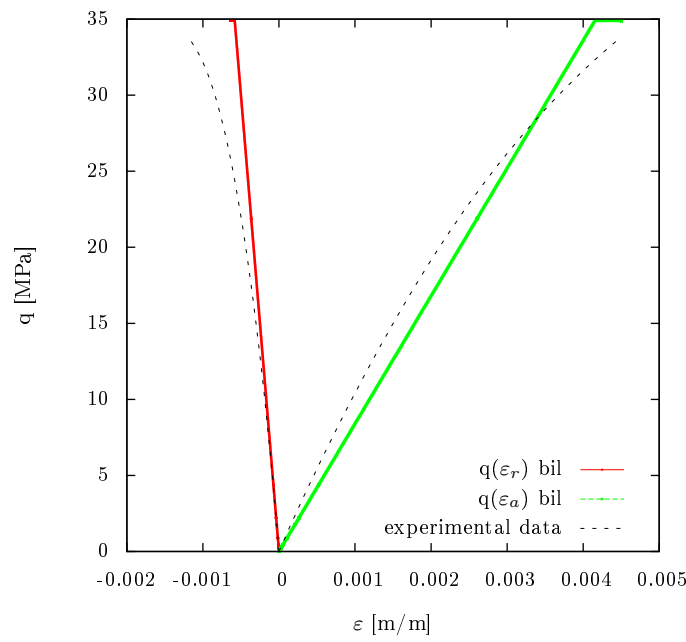


FIGURE 5.3 – Évolution des déformations lors des essais de compression triaxiale effectués sur l'argilite de l'Est sous un confinement nul - comparaison avec les essais expérimentaux (Homand et al., 2002)

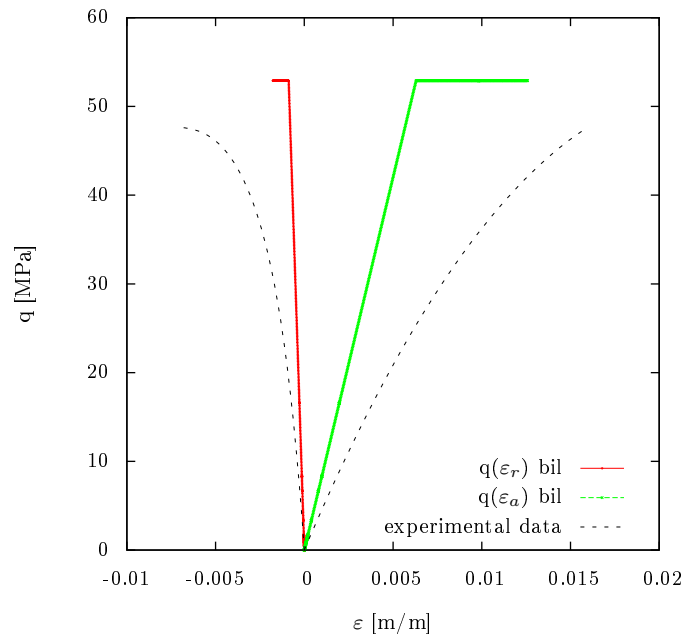


FIGURE 5.4 – Évolution des déformations lors des essais de compression triaxiale effectués sur l'argilite de l'Est sous un confinement de 10 MPa - comparaison avec les essais expérimentaux (Homand et al., 2002)

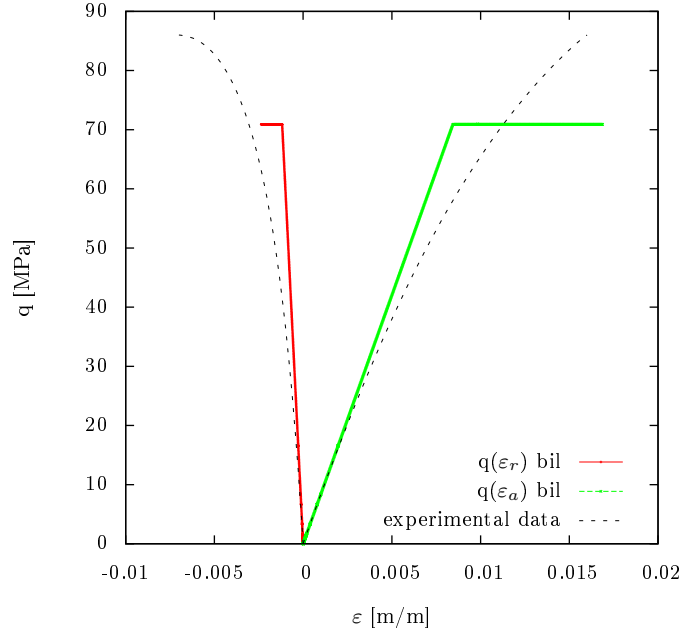


FIGURE 5.5 – Évolution des déformations lors des essais de compression triaxiale effectués sur l’argilite de l’Est sous un confinement de 20 MPa - comparaison avec les essais expérimentaux (Homand et al., 2002)

Essai de compression triaxiale sur l’argilite de l’Est Un premier constat est que l’échantillon modélisé d’argilite de l’Est se déforme et s’endommage de manière homogène. C’est pourquoi seuls les résultats relatifs à un seul élément fini du maillage seront présentés. Les résultats numériques sont confrontés aux mesures expérimentales sur trois essais mécaniques correspondant à trois confinements différents : $\sigma_c = 0$ Mpa, 10 Mpa et 20 Mpa (voir figures 5.3, 5.4 et 5.5). Le modèle mécanique d’élasticité endommageable simplifié que nous avons choisi reproduit, dans une certaine mesure, correctement le comportement mécanique de l’argilite de l’Est. Les déformations sont en général sous-estimées, surtout à contrainte de confinement élevée. Des effets dissipatifs non pris en compte dans notre modèle pourraient expliquer ce décalage. Un modèle d’endommagement anisotrope couplé à la prise en compte de phénomènes plastiques serait plus à même de décrire plus fidèlement le comportement réel de l’argilite (le Penne, 2013). Cependant, du fait de la complexité des couplages auquel notre modèle est confronté ainsi qu’au choix d’une résolution monolithique fortement couplée du problème, nous accepterons l’approximation liée à l’endommagement retenu.

5.2.2 Transport d’une espèce chimique par diffusion

Afin de valider le choix de modélisation du transport chimique, nous avons comparé nos résultats de modélisation de diffusion pure à la solution analytique correspondant à une diffusion linéaire d’une espèce chimique dans un milieu semi-infini. L’équation à résoudre correspond à la troisième équation du système (3.5) prise en l’absence de réaction chimique et de couplage avec tous les autres phénomènes :

$$\frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} - \text{div} \left(\frac{d_{eff}}{\phi_f} \mathbf{grad} c_{CO_2} \right) = 0 \quad (5.29)$$

Les propriétés du matériau sont considérées constantes et on émet l'hypothèse que l'équilibre chimique est respecté localement. La diffusion d'une espèce chimique dans un milieu apparaît en présence d'un gradient de concentration de l'espèce considérée. Ainsi, la diffusion se produit des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration en vue d'homogénéiser à long terme la concentration sur l'ensemble du milieu par la migration de l'espèce chimique.

Solution analytique

On considère un domaine unidimensionnel semi-infini suivant l'axe \mathbf{e}_z . Initialement, la concentration en CO_2 est nulle dans tout le domaine sauf en $z = 0$ où elle est égale à C_0 . Les concentrations aux limites ($C_{CO_2}(z = 0) = C_0$ et $C_{CO_2}(z \rightarrow \infty) = 0$) sont aussi connues.

La solution analytique pour le problème linéaire unidimensionnel de l'équation de diffusion (5.29) se calcule par l'expression :

$$C_{CO_2}(z, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4\alpha t}} \right) \quad (5.30)$$

où la constante de diffusion α est égale à d_{eff}/ϕ_f .

Maillage et conditions aux limites

La largeur du domaine est de 1 m et la hauteur 60 m. Le domaine est discrétisé en 60 éléments finis linéaires à 4 nœuds. Les propriétés du fluide et du milieu poreux ainsi que les conditions initiales et aux limites sont résumées dans le tableau 5.2. Tous les degrés de liberté du modèle HCM autres que la concentration de dioxyde de carbone $C_{CO_2}(z, t)$ sont bloqués.

Résultats et comparaisons

La figure 5.6 permet de comparer les résultats de la simulation et de la solution analytique pour l'évolution temporelle en un point donné du domaine (en l'occurrence, en $z = 30$ m). La correspondance entre les deux courbes est parfaite.

Paramètre	Description	Unité	Valeur
d_{eff}	diffusivité	$m^2.s^{-1}$	$1.28 \cdot 10^{-6}$
ϕ_f	porosité	-	1
C_0	concentration initiale en CO_2 en $z = 0$	$mol.m^3$	1
$C_{CO_2}(z = 0)$	concentration en CO_2 en $z = 0$ à $t > 0$	$mol.m^3$	1
$C_{CO_2}(z = 60m)$	concentration en CO_2 en $z = 60$ m à $t > 0$	$mol.m^3$	0

TABLE 5.2 – Propriétés du fluide et conditions initiales et aux limites pour le problème de diffusion d'une espèce chimique

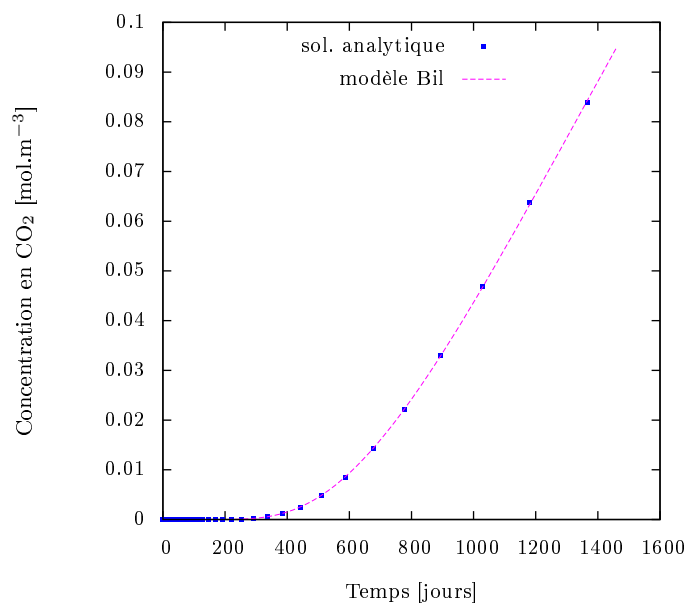


FIGURE 5.6 – Évolution temporelle de la diffusion d'une espèce chimique en $z=30\text{m}$ (milieu du domaine) - comparaison des résultats de la solution analytique et de la simulation

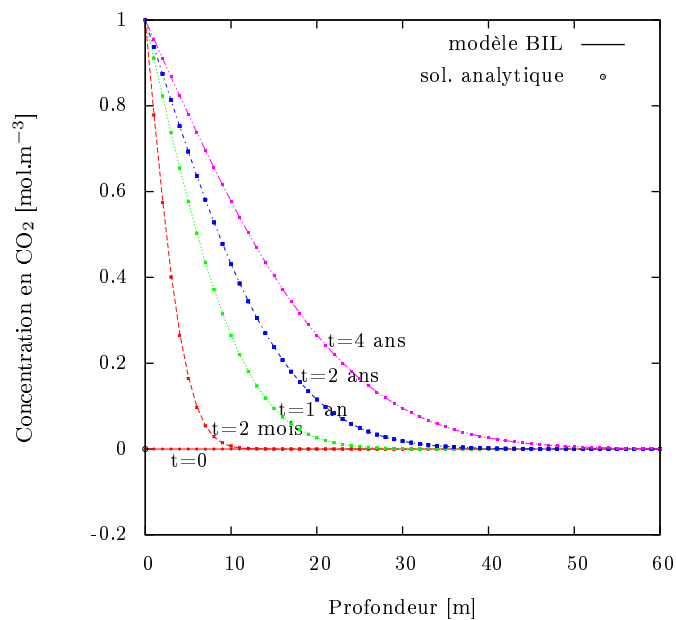


FIGURE 5.7 – Évolution spatiale de la diffusion d'une espèce chimique à différentes dates - comparaison des résultats de la solution analytique et de la simulation

Les résultats simulés et théoriques relatifs à l'évolution spatiale, à différentes dates, de la concentration en CO_2 dans l'ensemble du domaine sont comparés sur la figure 5.7. De nouveau, résultats analytiques et numériques concordent et nous pouvons conclure quant à la validation du modèle de diffusion chimique utilisé dans notre modèle HCM.

5.2.3 Processus de consolidation

Solution analytique

Nous avons choisi de valider le couplage hydro-mécanique de notre modèle par une solution analytique issue de (Wang, 2000) que nous présenterons ci-après. Considérons les deux premières équations du système 3.5. Pour l'équation relative à la conservation de la masse fluide, il est fait abstraction des termes de couplages avec les réactions chimiques puisque seuls les phénomènes hydro-mécaniques sont pris en compte ici :

$$\left(\frac{\rho_f \phi_f}{K_f} + \frac{\rho_f}{N_{FF}} \right) \frac{\partial p_f}{\partial t} + \rho_f b \operatorname{div} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) - \operatorname{div} \left(\rho_f \frac{\kappa}{\eta} \mathbf{grad} p_f \right) = 0 \quad (5.31)$$

Dans le cadre du problème hydro-mécanique, la compression mécanique génère une modification de la pression de fluide. De plus, via la pression effective, les conditions mécaniques sont en contre-partie affectées par le stockage et la dissipation de la pression de fluide dans le milieu poreux soumis à la compression mécanique (Terzaghi, 1943).

Nous nous plaçons dans une configuration unidimensionnelle. La réponse hydraulique à un chargement mécanique vertical, noté σ_z , appliqué linéairement par rapport au temps en haut de la colonne de sol, à un taux $\dot{\sigma}_z = d\sigma_z/dt$ est :

$$p_f(z, t) = p_t \left[1 - \left(\frac{L - z}{L} \right)^2 - \frac{32}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^j}{(2j+1)^3} \exp(-\psi^2 c_f t) \cos(\psi(L - z)) \right) \right] \quad (5.32)$$

où c_f est la diffusion du fluide, z la hauteur dans la colonne de matériau modélisée. L'origine de l'axe z coïncide avec l'application du chargement. La colonne est verticale et a une hauteur totale notée L . La pression de fluide dans la colonne est initialement nulle. p_t est la pression totale générée, égale à :

$$p_t = \frac{L^2}{2c_f} B_v \dot{\sigma}_z \quad (5.33)$$

Les données d'entrée du modèle sont :

- K , le module de compressibilité volumique drainé
- ν , le coefficient de Poisson
- ϕ_f , la porosité
- κ_f , la perméabilité
- b , le coefficient de Biot
- K_f , le module de compressibilité du fluide
- ρ_f , la densité du fluide
- η , la viscosité du fluide

Les paramètres impliqués dans l'équation (5.32) sont résumés dans le tableau 5.3, avec leur expression fonction des données d'entrée.

La solution analytique (5.32) serait différente si le chargement mécanique était appliqué brutalement (voir (Terzaghi, 1943), (Wan, 2002)).

Maillage et conditions aux limites

Le sol choisi est un grès. La colonne de grès modélisée a pour dimensions $L = 50$ m de hauteur et 1m de large. Le domaine est discrétisé en 50 éléments finis linéaires de type quadrangles. On se ramène à un problème unidimensionnel.

La pression de fluide est initialement nulle dans l'ensemble de la colonne. Les parois verticales latérales sont imperméables et leurs déplacements horizontaux sont bloqués. Les déplacements verticaux sont bloqués à la base de la colonne (en $z=L$) ainsi que tout flux liquide. Enfin, en tête de colonne (en $z = 0$), le chargement σ_z est appliqué à une vitesse $\dot{\sigma}_z$, à $t = 0^+$, et le drainage est permis. Les valeurs des propriétés du grès et du fluide sont résumées dans le tableau 5.4.

Résultats

Les résultats des simulations issues de notre modèle implémenté sous Bil ont été comparés aux résultats de la solution analytique. Deux vitesses de chargement ont été modélisées : $\dot{\sigma}_z = 0.01$ MPa/s et $\dot{\sigma}_z = 0.001$ MPa/s. Les résultats sont présentés aux figures 5.8 et 5.9.

La réponse hydraulique a été étudiée en plusieurs points de la colonne de grès, en $z/L = 0,6; 0,4; 0,2$ et $0,02$. Les résultats des simulations coïncident bien avec ceux donnés par la solution analytique, pour les deux vitesses de chargement étudiées.

Il est intéressant de préciser que la réponse hydraulique est sensible à la valeur du pas de temps, conformément aux études menées par (Vermeer and Verruijt, 1981) et rappelées au paragraphe 3.3.2. Ici, les simulations présentées ont été faites avec un pas de temps égal à 5 secondes maximum. Des simulations testées avec un pas de temps dix fois plus grand montrent une légère divergence entre la solution analytique et les résultats

Paramètre	Description	Équations
ψ	facteur	$(2j + 1)\pi/(2L)$
c_f	diffusion du fluide	$\kappa_f/(\eta S_v)$
B	coefficient de Skempton	$b/[b - \phi_f(1 - b) + \phi_f K/K_f]$
K^u	module de compressibilité volumique non drainé	$K/(1 - bB)$
G	module de cisaillement	$3K(1 - 2\nu)/(2 + 2\nu)$
ν^u	coefficient de Poisson non drainé	$(3K^u - 2G)/(6K^u + 2G)$
B_v	coefficient de Skempton uniaxial	$B(1 + \nu_u)/(3 - 3\nu_u)$
K_v	module de compressibilité volumique uniaxial	$3K(1 - \nu)/(1 + \nu)$
S_v	stockage uniaxial	$b/(K_v B_v)$

TABLE 5.3 – Expressions des paramètres intervenant dans le calcul de la solution analytique pour le processus de consolidation

Paramètre	Description	Unité	Valeur
K	module de compressibilité volumique	GPa	8.0
ν	coefficient de Poisson	-	0.20
ϕ_f	porosité	-	0.19
κ_f	perméabilité	m ²	$1.9 \cdot 10^{-13}$
b	coefficient de Biot	-	1.
K_f	module de compressibilité du fluide	GPa	2.27
ρ_f	densité du fluide	kg.m ⁻³	997.05
η	viscosité du fluide	Pa.s	$8.9 \cdot 10^{-4}$

TABLE 5.4 – Propriétés du grès et propriétés du fluide pour la modélisation du processus de consolidation

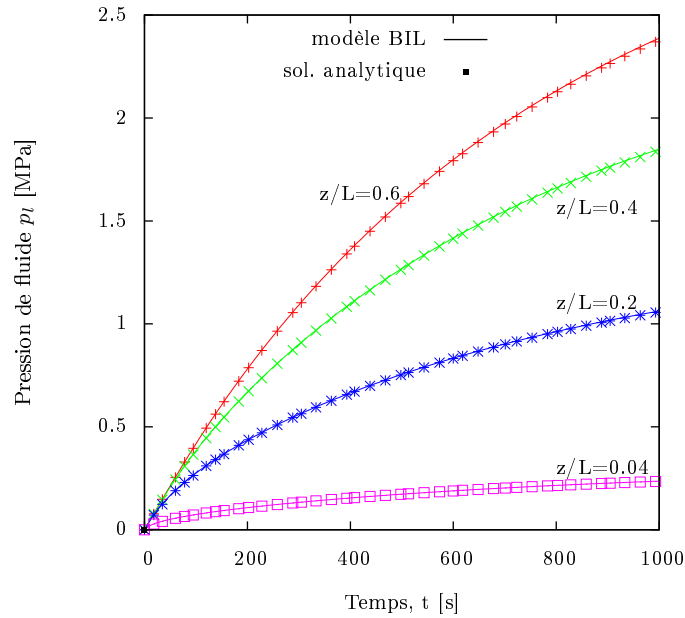


FIGURE 5.8 – Réponses hydrauliques à un chargement mécanique linéaire en fonction du temps : $\dot{\sigma}_z = 0.01$ MPa/s, dans une colonne de grès

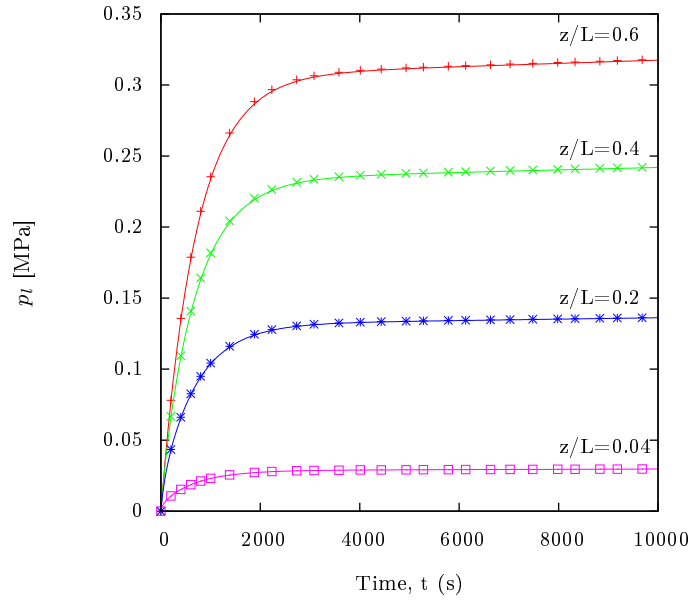


FIGURE 5.9 – Réponses hydrauliques à un chargement mécanique linéaire en fonction du temps : $\dot{\sigma}_z = 0.001$ MPa/s, dans une colonne de grès (*lignes continues : résultats numériques, points : résultats analytiques*)

simulés (de l'ordre de 2%). En effet, la solution tend à diverger quand le fluide devient très incompressible par rapport au milieu poreux. Pour des chargements raides, la solution risque de devenir très instable lors d'une résolution par la méthode des éléments finis. Le pas de temps doit être ajusté en fonction de la variation de pression au cours d'un pas de temps, à pas d'espace fixé (cf paragraphe 3.3.2 pour ajuster le pas de temps en fonction des paramètres matériels).

En conclusion de cette section, nous pouvons légitimement considérer que le modèle HCM, pour les couplages purement hydro-mécaniques, est validé.

La phase de validation du couplage hydro-chimique ou chimio-mécanique est plus compliquée à valider, du fait d'un manque de solution analytique couplant de façon monolithique ces phénomènes. La validation est aussi limitée par l'absence de données expérimentales permettant de dissocier les multiples phénomènes physico-chimiques pouvant avoir lieu sur un matériau poreux soumis à des réactions chimiques et à un chargement mécanique ou hydraulique. Seul le couplage hydro-mécanique sera donc validé pour notre modèle.

5.3 Simulation de la carbonatation d'un échantillon de pâte de ciment

La modélisation des phénomènes physico-chimiques considérés un à un ou de façon couplée pour le problème de consolidation ayant été validée précédemment, nous nous

intéressons dans cette partie à la modélisation d'un échantillon de pâte de ciment durcie exposée à un fluide saturé en dioxyde de carbone. Nos résultats numériques seront confrontés aux résultats expérimentaux présentés dans l'étude menée par (Fabbri et al., 2009).

5.3.1 Présentation de l'étude expérimentale menée par (Fabbri et al., 2009)

L'objectif des essais présentés dans (Fabbri et al., 2009) est d'étudier l'altération mécanique ayant pu être rencontrée sur des échantillons de pâte de ciment exposés à du CO_2 supercritique, sous des conditions proches de celles in-situ dans le contexte du stockage géologique du CO_2 .

Le ciment utilisé est un ciment Portland ordinaire de classe G, caractérisé par un rapport eau/ciment égal à 0,44. Les échantillons sont cylindriques, de diamètre 30 mm et de hauteur 65 mm. Après prise du ciment, la moitié des échantillons est séchée à 85°C et l'autre moitié est stockée dans de l'eau pure. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière série d'échantillons.

Suite à la préparation des échantillons, débute l'essai de carbonatation. Les échantillons sont exposés, dans un autoclave, à du dioxyde de carbone supercritique humide, sous une température de 90°C et une pression de 28 MPa. La phase de carbonatation va durer 13, 35, 51 et 62 jours selon les échantillons. Les échantillons sont ensuite lentement dépressurisés jusqu'à la pression atmosphérique, puis séchés à 85°C et stockés au sec. La profondeur de carbonatation est analysée et est reliée à la racine carrée du temps d'exposition au CO_2 par une loi linéaire.

Divers essais mécaniques sont menés sur les échantillon dans le but de mesurer les modules de compressibilité volumique et de cisaillement, les modules de Young et coefficients de Poisson drainés et non drainés. La porosité et la perméabilité avant et après carbonatation sont estimées. Enfin, les échantillons sont soumis à un chargement déviatorique jusqu'à la rupture, sous conditions saturée et drainée.

5.3.2 Modélisation de la carbonatation

Paramètres de l'échantillon modélisé

La première phase de simulation relève de la modélisation de la carbonatation d'un échantillon cylindrique de pâte de ciment durcie de type pétrolier. L'article de (Fabbri et al., 2009) ne nous donne aucune information précise quant à la composition chimique de la pâte de ciment utilisée pour les essais, excepté que la formulation du ciment et sa préparation est conforme à la norme ISO 10426-1. Dans cette étude à laquelle on se réfère, la porosité d'un échantillon avant carbonatation a été évaluée à 41% en mesurant la différence de masse entre l'état saturé et l'état sec, après un séchage à $85 \pm 5^\circ\text{C}$. L'ordre de grandeur de la porosité ainsi mesurée pourrait plutôt correspondre à la porosité totale et non à la porosité à l'eau libre, qui ne prend pas en compte l'eau interfoliaire.

Paramètre	Description	Unité	Valeur
ϕ_f	Porosité	-	0.28
d_{eff0}	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-11}$
κ_0	Perméabilité à l'eau	m^2	$1 \cdot 10^{-18}$
η	Viscosité dynamique à 85°C	MPa.s	$0.36 \cdot 10^{-9}$
K_f	Module de compressibilité de l'eau	GPa	2.2
ρ_f	Masse volumique de l'eau à 85°C et 28 MPa	kg.m^{-3}	977.39
K_0	Module de compressibilité volumique	GPa	8.07
G_0	Module de cisaillement	GPa	3.87
φ	Angle de frottement	°	22.56
c	Cohésion	MPa	10

TABLE 5.5 – Paramètres mécaniques de la pâte de ciment durcie saine

Les expériences menées par (Ghabezloo, 2008) concluent à une porosité à l'eau libre avoisinant les 26% pour un ciment de classe G au rapport E/C égal aussi à 0.44. Dans cette seconde étude, la mesure a été réalisée par une intrusion au mercure. Face au manque d'informations importantes relatives à la composition chimique des échantillons utilisés dans (Fabbri et al., 2009), nous avons choisi de garder la composition chimique présentée dans le chapitre 2 et qui résultait d'une étude minéralogique menée dans le cadre du projet ANR Interface sur une pâte de ciment pétrolier de même type, présentant une porosité de 28%. Les caractéristiques mécaniques, d'un point de vue quantitatif, sont donc différentes entre les résultats expérimentaux de (Fabbri et al., 2009) et ceux que nous utiliserons dans notre analyse, en accord avec ceux mesurés dans (Ghabezloo, 2008). Nous nous intéresserons donc principalement à la comparaison qualitative des paramètres entrant en jeu dans nos simulations et les essais menés par (Fabbri et al., 2009).

Le tableau 5.5 récapitule les paramètres du matériau que nous allons modéliser.

Maillage et conditions aux limites

Les dimensions de l'échantillon que nous souhaitons modéliser correspondent à celles des échantillons fabriqués dans (Fabbri et al., 2009) (voir paragraphe 5.3.1). Néanmoins, afin d'optimiser au mieux le temps de calcul, nous ne modéliserons que le quart de l'échantillon de par la prise en compte de la symétrie cylindrique et du mode de chargement de type triaxial.

Le domaine modélisé est donc un rectangle, de largeur 15 mm et de hauteur 32,5 mm. Il est discrétisé en 50×50 mailles rectangulaires, et la configuration axisymétrique est retenue. Du fait de la diffusion des espèces chimiques (notamment du CO_2 dissous), l'essai n'est pas homogène.

Les paramètres initiaux sont ceux relatifs à une pâte de ciment durcie saine (cf tableau 5.5). Initialement, la pression interstitielle est homogène et égale à 28 MPa, aucun CO_2 n'est présent à l'intérieur de l'échantillon, et les contraintes effectives imposées sur les parois de l'échantillon sont nulles. En phase de carbonatation, une concentration en dioxyde

de carbone égale à : $C_0 = 0.79 \text{ mol.L}^{-1}$ est imposée sur la paroi latérale externe et la pression y est maintenue à 28 MPa pour assurer le drainage. Sur les axes de symétrie, les déplacements sont bloqués et les flux de fluide et de CO_2 sont nuls, du fait de la symétrie.

Résultats

La durée de carbonatation simulée est de 35 jours. Dans un premier temps, nous analysons nos résultats relatifs à la vitesse de carbonatation de l'échantillon. Au bout de 35 jours d'exposition à un fluide enrichi en CO_2 , 2,4 mm sont entièrement carbonatés. Le graphique 5.10 retranscrit la profondeur de carbonatation en fonction de la racine carrée du temps de carbonatation.

Après interpolation linéaire, racine carrée du temps et profondeur de carbonatation sont reliées par une loi linéaire, en accord avec les résultats expérimentaux de (Fabbri et al., 2009). Néanmoins, la première remarque de comparaison est que la vitesse de carbonatation résultant de nos simulations est bien plus lente que celle des essais expérimentaux, approximativement d'un facteur 3. Cet écart peut s'expliquer par la différence de composition (porosité, fraction volumique de chaque minéraux) que nous avons retenue dans notre étude avec la composition réelle des essais expérimentaux. En seconde remarque, nos points de résultats ne s'alignent pas parfaitement, bien qu'ils résultent d'une simulation numérique, car notre maillage n'est pas assez fin pour relever la profondeur de carbonatation de façon très précise. Cependant, nous n'avons pas affiné notre maillage pour des raisons de coût de calcul, estimant que l'approximation était suffisante.

L'avancement de carbonatation dans le domaine entraîne une modification de la com-

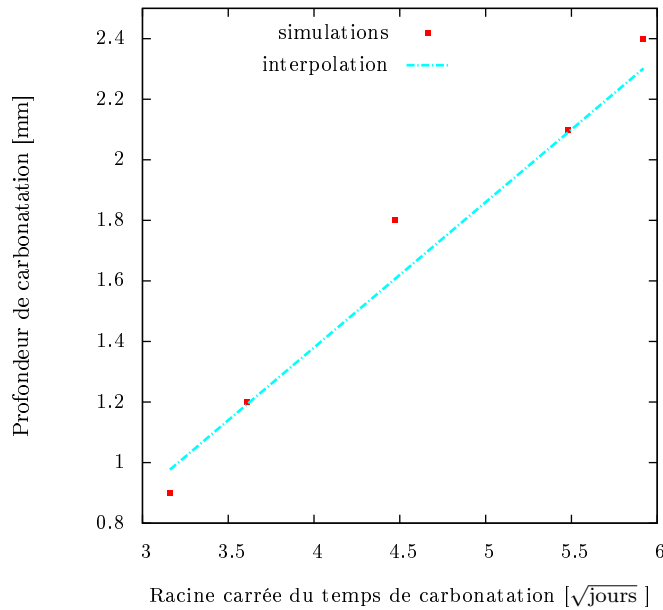


FIGURE 5.10 – Évolution du front de carbonatation des échantillons en fonction de la racine carrée du temps de carbonatation

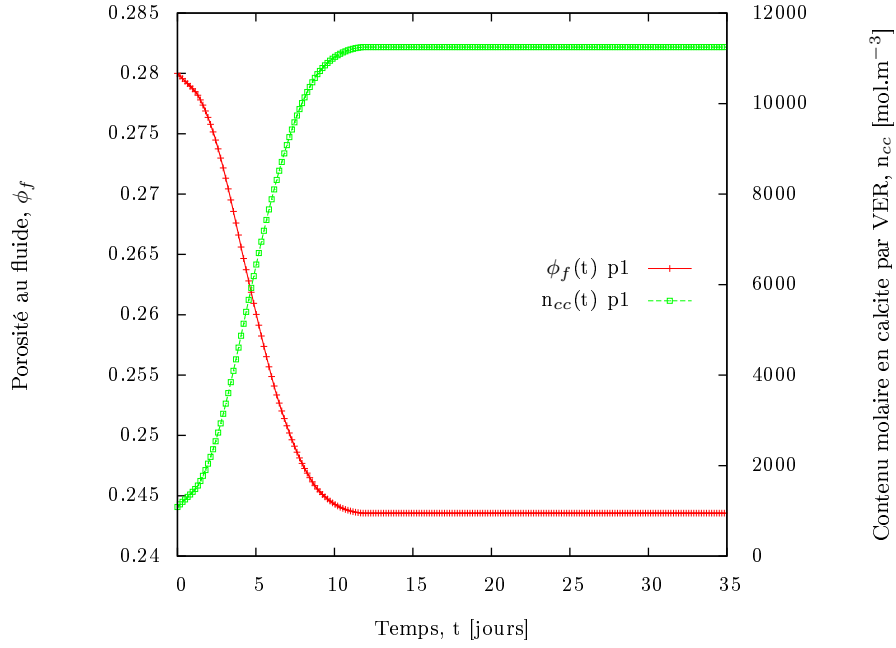


FIGURE 5.11 – Évolution du front de carbonatation des échantillons en fonction de la racine carrée du temps de carbonatation

position chimique de la matrice solide et des propriétés de transport. Dans (Fabbri et al., 2009), la porosité de l'échantillon est réduite d'environ 30% après 35 jours de carbonatation, et la perméabilité au gaz diminue de moitié. Ces tendances décrivent bien les évolutions des mêmes paramètres issus de la modélisation : la porosité diminue de 15%, passant de 0,28 à 0,245 entre les régions saines et les régions entièrement carbonatées (Figure 5.11) et la perméabilité et la diffusivité, en rapport direct avec les variations de porosité, diminuent fortement (Figure 5.12). Les différences de proportion sont liées aux caractéristiques initiales de porosité et au fait que nos résultats de simulations conduisent à l'estimation des valeurs de porosité et perméabilité dans la zone carbonatée alors que les résultats expérimentaux informent sur la valeur de ces paramètres dans l'ensemble de l'échantillon, partie saine et dégradée ensemble.

De plus, du fait du changement de composition minérale de la matrice cimentaire, les modules élastiques mécaniques sont impactés et ont tendance à diminuer. Dans (Fabbri et al., 2009), au bout de 35 jours de carbonatation, le module de compressibilité volumique global de l'échantillon a diminué de 35% et le module de cisaillement de 14%. Dans nos simulations, dont les caractéristiques mécaniques initiales diffèrent des caractéristiques mécaniques de l'étude expérimentale, les modules élastiques décroissent fortement dans la partie carbonatée (cf figure 5.13). Les modules de compressibilité volumique et de cisaillement diminuent de presque moitié dans la partie entièrement carbonatée, passant de 8 065 MPa à 4 300 MPa pour K et de 3 870 MPa à 2 021 MPa pour G .

Enfin, pendant la phase de carbonatation, la variable d'endommagement reste égale à zéro. Cependant, en conditions de puits non isotropes, on pourrait s'attendre à endommager l'échantillon car, du fait des réactions de carbonatation, la pression interstitielle

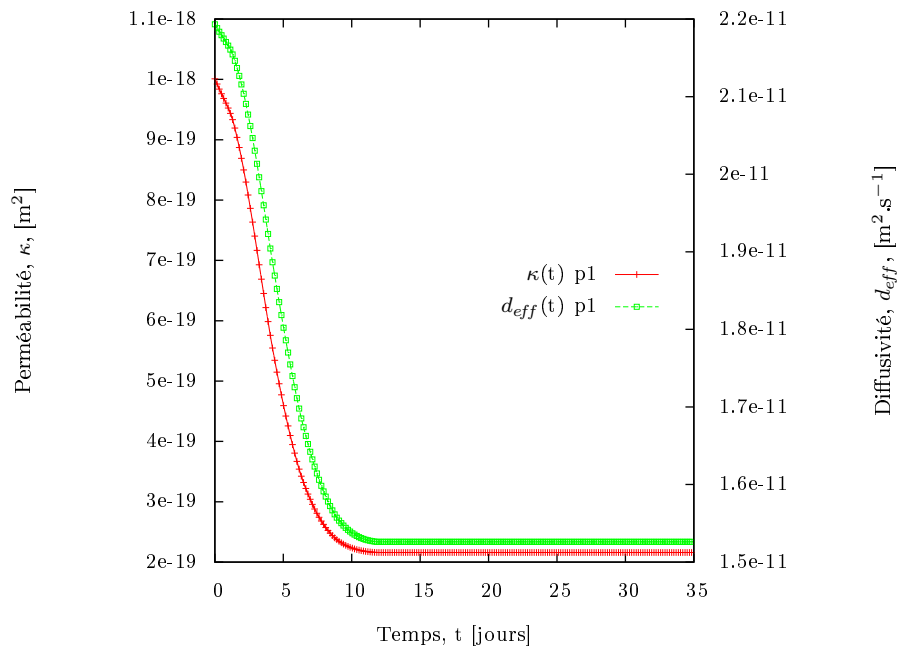


FIGURE 5.12 – Évolution des propriétés de transport au cours de la carbonatation

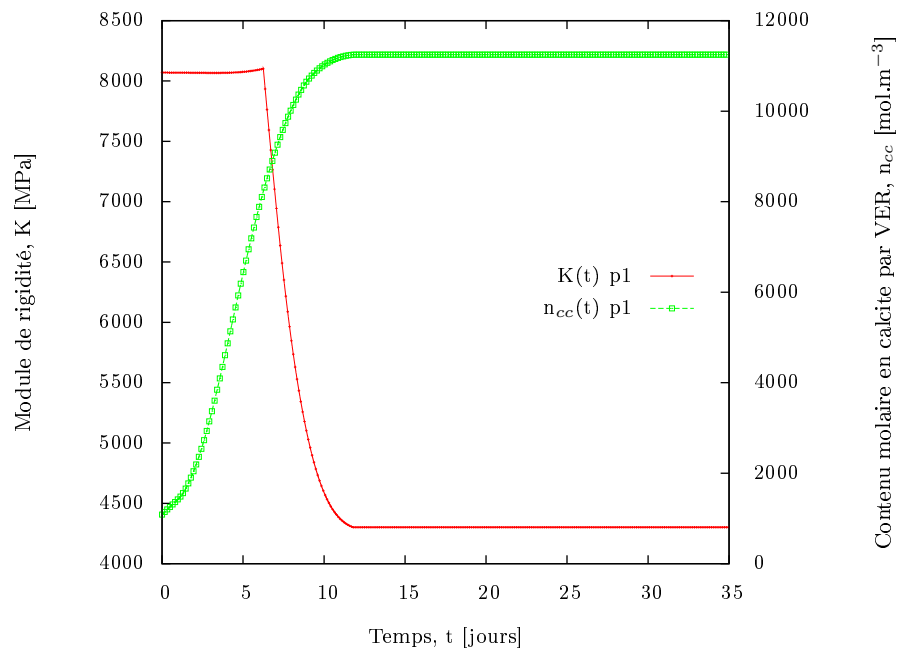


FIGURE 5.13 – Évolution du module de rigidité au cours de la carbonatation

augmente, alors que les contraintes effectives restent constantes. Donc il est possible qu'apparaisse un déviateur et donc un endommagement.

5.3.3 Modélisation des essais mécaniques

L'altération du comportement mécanique est, dans une seconde phase, évaluée par la simulation d'un essai triaxial sur un échantillon sain puis carbonaté pendant 35 jours.

Description du problème et maillage

La géométrie de l'échantillon et son maillage restent identiques à la configuration précédente pour la phase de carbonatation. Comme depuis le début nous nous plaçons dans l'hypothèse des petites transformations, le maillage n'est pas actualisé au cours du calcul.

L'échantillon sain est doté des caractéristiques initiales des échantillons avant carbonatation (voir tableau 5.5). En revanche, les caractéristiques initiales prises pour l'échantillon partiellement carbonaté correspondent à celles de l'échantillon à la fin de la phase 1 d'exposition au CO_2 , donc à $t = 35$ jours.

La phase 2 du calcul consiste à simuler pour les deux types d'échantillons (sain et partiellement carbonaté) l'imposition d'un confinement de 30 MPa puis l'imposition d'une contrainte déviatorique jusqu'à rupture du matériau, le tout en conditions saturées sous 28 MPa de pression de fluide.

Conditions aux limites

Pour l'échantillon partiellement carbonaté, cette seconde phase de calcul est une reprise (cf section 4.2.4 du chapitre 4) du calcul précédent à partir de l'instant final (35 jours). Les conditions initiales sont donc les conditions sous lesquelles était soumis l'échantillon au bout de 35 jours de carbonatation.

Concernant les conditions aux limites, elles sont identiques pour les deux échantillons. Les déplacements et flux sont bloqués sur les axes de symétrie, la pression est maintenue tout autour de l'échantillon à 28 MPa, et l'ensemble du domaine est épargné de CO_2 et de réaction chimique. Une pression de confinement de 30 MPa est progressivement appliquée en tête d'échantillon et sur la paroi extérieure latérale. Puis la contrainte de confinement latérale est maintenue et une contrainte supplémentaire déviatorique est appliquée progressivement en tête d'échantillon.

L'angle de frottement choisi pour les échantillons est de $28,3^\circ$ et la cohésion de 15 MPa.

Résultats

Lors de l'imposition du confinement uniforme de 30 MPa, les modules mécaniques des échantillons augmentent sensiblement : pour les échantillons sains, K et G augmentent d'environ 2 % contre une augmentation de 6 % dans la partie entièrement carbonatée, comme illustré sur la figure 5.14. Cette sensibilité est aussi présente dans l'étude de (Fabbri et al., 2009) mais dans des proportions beaucoup plus importantes que nos simulations pour les échantillons carbonatés : K passe en moyenne de 7 GPa à 14 GPa pendant la

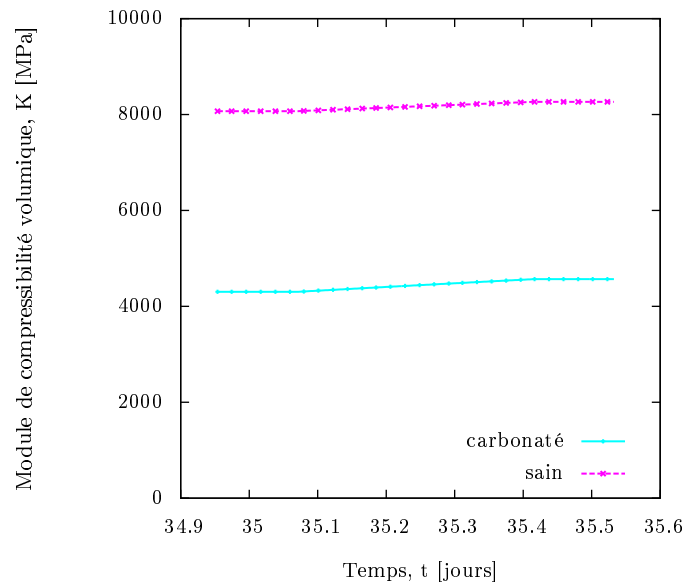


FIGURE 5.14 – Évolution du module de rigidité au cours de l'imposition du confinement, pour les échantillons sains et carbonatés

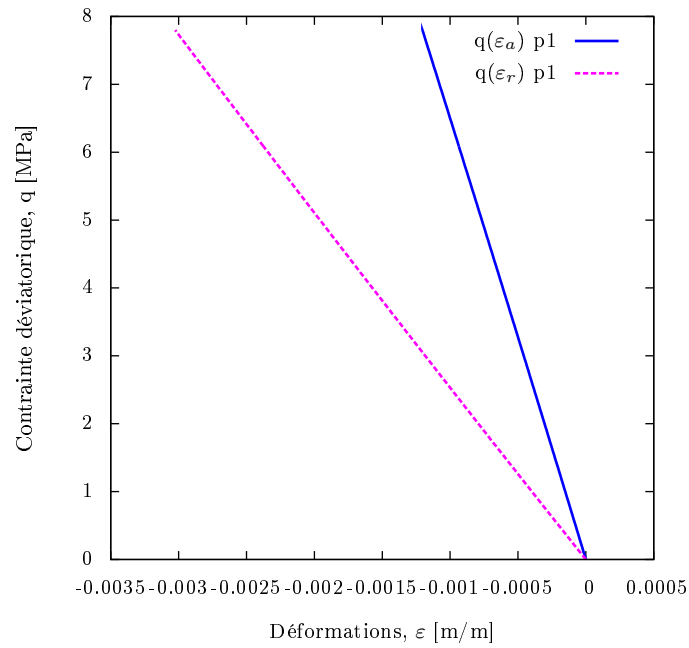


FIGURE 5.15 – Évolution de la contrainte déviatorique en fonction des déformations pendant la phase de confinement dans la zone carbonatée de l'échantillon

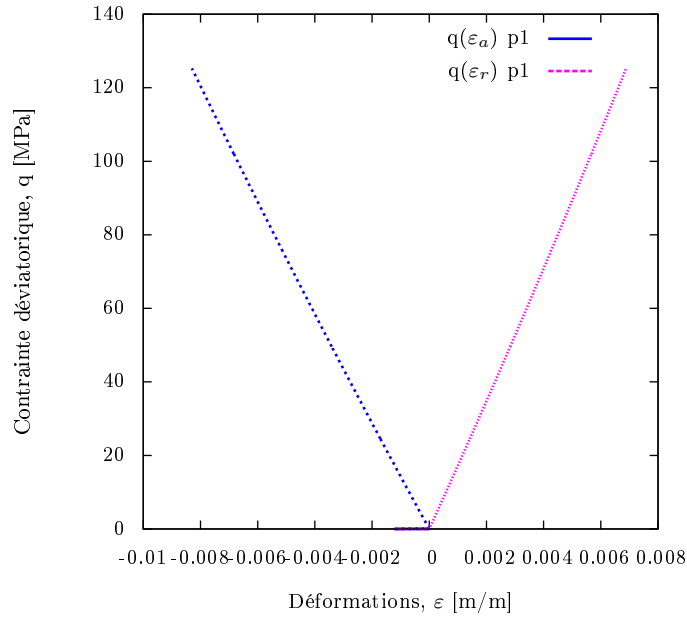


FIGURE 5.16 – Évolution de la contrainte déviatorique en fonction des déformations pendant l'essai triaxial (confinement puis compression axiale) pour l'échantillon sain

phase de confinement. Cet écart est dû d'une part à la différence de porosité entre nos études, ainsi qu'à l'importante différence de profondeur de carbonatation pour une même durée d'exposition au CO_2 . De plus, nous ne prenons pas en compte dans notre modèle la re-fermeture des fissures.

La figure 5.15 représente l'évolution de la contrainte déviatorique en fonction des déformations radiales et axiales pendant la phase de confinement pour un élément appartenant à une région carbonatée de l'échantillon. Pendant la phase de confinement, la contrainte déviatorique ne reste pas nulle car du fait de la carbonatation, la zone carbonatée perd en rigidité et reprend moins de contraintes que la zone saine, entraînant une contrainte déviatorique non nulle. Le matériau n'est donc plus homogène suite à la carbonatation.

Après imposition d'une contrainte déviatorique croissante en tête d'échantillon, sous confinement constant, la matrice cimentaire pour le cas sain rompt à une contrainte de 155 MPa (cf figure 5.16), alors que la rupture est atteinte pour l'échantillon carbonaté dans la zone carbonatée pour une contrainte totale de 52 MPa seulement (cf figure 5.17). Entre les phases de confinement et d'imposition du déviateur, les déformations sont remises à zéro, d'où le décrochage sur la figure 5.16 entre les deux étapes. Dans le cas de l'échantillon partiellement carbonaté, c'est la zone carbonatée qui conduit l'échantillon à la rupture, c'est-à-dire que cette zone carbonatée rompt mais que le reste de l'échantillon résiste encore (cf figure 5.18). Cette dernière observation est consistante avec les essais à la rupture menés par (Fabbri et al., 2009).

Pour la simulation menée sur l'échantillon carbonaté, la déformation radiale subit un décrochage lié à un changement de signe : lors de la phase de confinement, l'échantillon est comprimé dans l'axe horizontal et vertical, mais quand la contrainte déviatorique

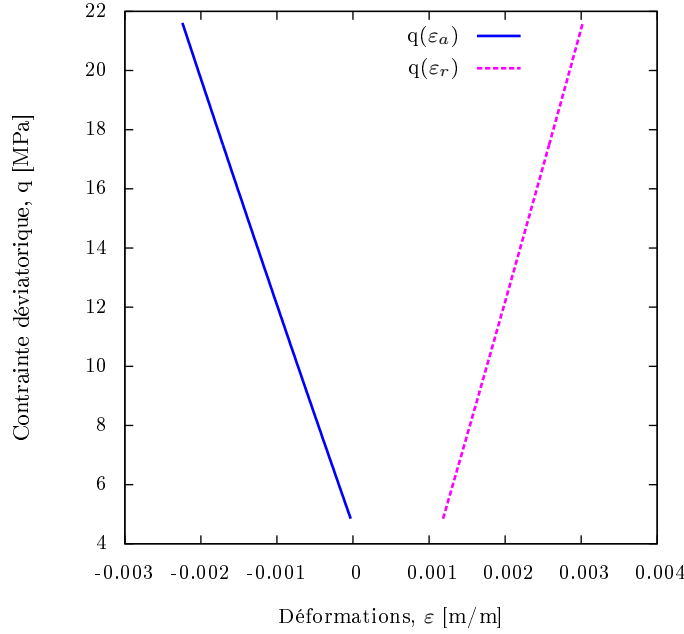


FIGURE 5.17 – Évolution de la contrainte déviatorique en fonction des déformations pendant la phase de compression axiale dans la zone carbonatée de l'échantillon

augmente en tête d'échantillon, les déformations radiales deviennent positives, du fait du coefficient de Poisson supérieur à zéro.

Une rupture si précoce pour l'échantillon carbonaté est en partie due à la diminution importante des modules mécaniques dans la zone carbonatée.

En conclusion de la comparaison de nos modélisations avec les essais expérimentaux auxquels nous nous sommes référés, notre modèle reproduit dans une première approximation l'affaiblissement de la matrice cimentaire suite à la carbonatation, mais le côté quantitatif est à améliorer.

5.4 Retour d'expérience des simulations

De nombreux problèmes numériques ont été rencontrés lors des tests de simulation des phénomènes couplés. Nous avons choisi d'apporter dans cette dernière partie du mémoire quelques points sensibles et méthodes permettant de s'affranchir ou de limiter les phénomènes d'oscillations pour un modèle couplé complexe.

5.4.1 Pas de temps et pas d'espace

Une condition de stabilité numérique primordiale a déjà été abordée au chapitre 3, section 3.3.2. Elle est liée à la nécessité de définir, en fonction du pas d'espace du maillage choisi, les limites inférieure et supérieure du pas de temps afin que ce dernier permette la convergence du calcul. Néanmoins, la multiplicité des phénomènes conduit à la difficulté d'identifier les temps caractéristiques adéquats pour l'ensemble du problème modélisé, et

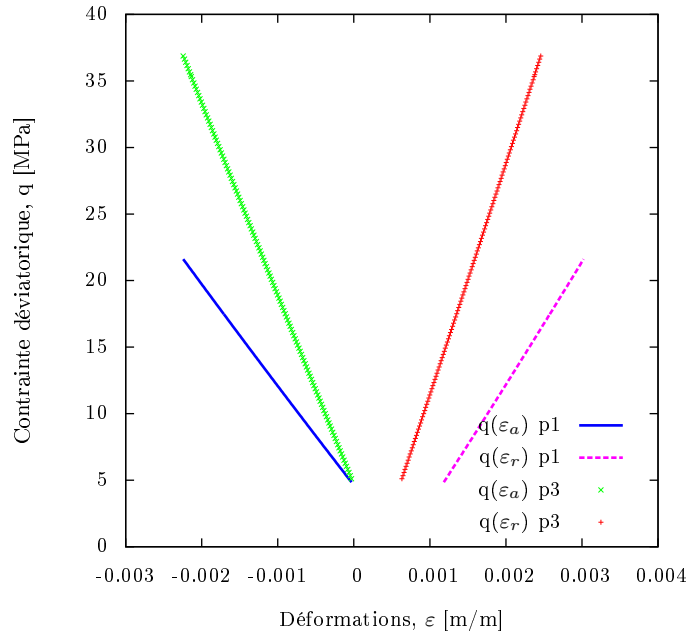


FIGURE 5.18 – Évolution de la contrainte déviatorique en fonction des déformations pendant la phase de compression axiale pour l'échantillon carbonaté : p1 est un point dans la zone carbonatée et p3 est dans la zone saine

il est nécessaire de vérifier pour chaque phénomène découplé ou couplé deux à deux les conditions à respecter quant aux pas de temps et d'espace.

5.4.2 Choix des éléments

Plusieurs études numériques (([Dhatt and Touzot, 1984](#)), ([Bathe, 1996](#)), ([Legat, 2004](#)) parmi d'autres) montrent que, concernant le problème purement hydro-mécanique, il est préférable de recourir à un degré d'interpolation pour les inconnues mécaniques (déplacements) supérieur au degré d'interpolation du champ inconnue de pression. Le code de calcul, Bil, permet de distinguer les degrés d'interpolation d'une inconnue à une autre. Cependant, le choix par défaut est celui d'éléments linéaires et la différenciation de degré d'interpolation selon l'inconnue nécessite des adaptations spécifiques. Nous avons donc choisi dans un premier temps de tester notre problème avec des éléments linéaires et il s'est avéré que notre essai de validation de la consolidation (cf section [5.2.3](#)) était concluant pour ces éléments. De plus, le coût de calcul avec maillage quadratique étant élevé par rapport au gain de précision des résultats, nous avons eu recours pour toutes nos simulations à des éléments linéaires.

Outre l'importance du choix du degré d'interpolation, la géométrie des éléments peut aussi jouer un rôle dans l'amélioration de la stabilité du schéma numérique. Nous avons retenu dans nos études des éléments du type quadrilatère. Ce choix de maille permet d'avoir un maillage tel que les côtés des éléments soient parallèles ou perpendiculaires aux lignes de courant. Grâce à cette configuration, les oscillations numériques pouvant

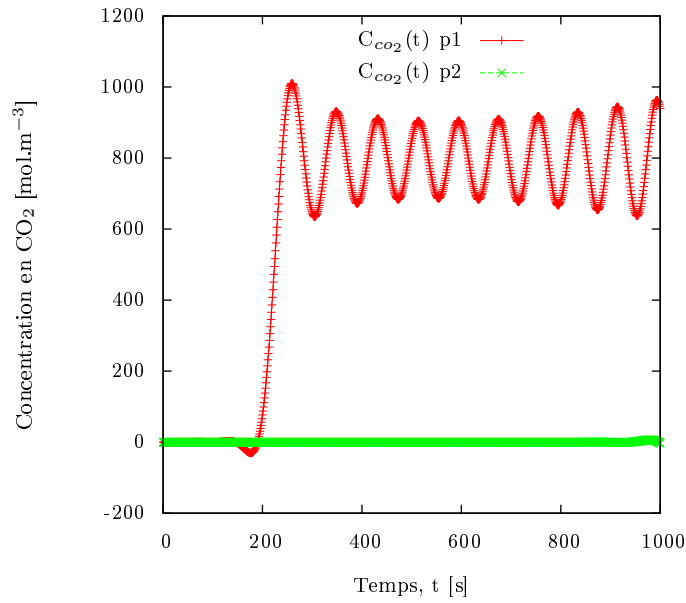


FIGURE 5.19 – Advection pure de CO_2 avec imposition d'un gradient de pression avant correction du flux advectif

apparaître lors de la résolution de problèmes de diffusion par la méthode des éléments finis peuvent être limitées (Recan, 1986).

5.4.3 Oscillations liées aux termes de transport

Une autre difficulté rencontrée lors de l'implémentation numérique en éléments finis est liée au terme advectif. Dans l'équation relative à la conservation de la masse de CO_2 (troisième équation du système (3.5)), une partie du CO_2 peut se transporter dans l'ensemble du domaine par advection, c'est-à-dire si un flux et donc un gradient de pression de fluide existe. La concentration en CO_2 présente en amont de l'écoulement pourra alors être advectée au domaine aval.

Néanmoins, l'implémentation suscite une certaine réflexion quant aux sens et quantification des flux advectifs et aux nœuds géométriques liés au maillage et situés en amont et aval de l'écoulement. En effet, si, dans le terme advectif, la totalité du gradient de pression est pris en compte d'un élément fini à l'autre, sans considération de la part de flux orthogonale à la frontière entre les deux éléments, l'estimation du flux advectif devient fautive et l'erreur risque de s'amplifier au cours du temps. La figure 5.19 est un exemple d'oscillations ayant pour origine l'erreur d'estimation des flux advectifs.

Initialement, le milieu poreux ne contient pas de dioxyde de carbone et on impose en conditions aux limites une concentration $C=790 \text{ mol.m}^{-3}$ de CO_2 sur une paroi ainsi qu'un gradient de pression liquide entre deux parois. Quand le CO_2 atteint le point p1 (courbe rouge), la solution du problème advectif pour la concentration est oscillante et ne s'atténue pas avec le temps. Pour remédier à ce problème, il est donc nécessaire d'identifier toutes les informations amont au flux et de quantifier la part de flux orthogonale à la frontière

entre deux éléments ainsi que la valeur amont de concentration pour former le terme advectif de l'espèce chimique se déplaçant (cf (Eymard et al., 2000)).

5.4.4 Oscillations liées aux réactions chimiques et raideur du front réactif

Dans le chapitre 2, les réactions chimiques ont été considérées comme instantanées, totales et successives. Ces hypothèses ont été formulées conformément aux modélisations géochimiques (Wertz et al., 2013) et aux essais expérimentaux de carbonatation d'un matériau exposé à un fluide enrichi en CO_2 ((Corvisier et al., 2010), (Fabbri et al., 2009)). Les résultats de modélisation et de résolution par la méthode des volumes finis s'étaient avérée concluante pour la partie modélisation du transport réactif.

Une approche comparable devait être faite pour la résolution du problème HCM couplé par la méthode des éléments finis. Cependant, les éléments finis conviennent peu dans le cadre d'une modélisation d'un front de discontinuité d'une inconnue et nous l'avons éprouvé dans nos travaux. La méthode des éléments finis, surtout dans le cadre de la formulation par la méthode de Galerkin, se révèle peu adéquate lorsque la solution exacte n'est pas lisse. Si la solution exacte présente un saut ou une discontinuité, alors la solution discrète est polluée par des oscillations parasites.

(Legat, 2004) explique que lorsque la formulation variationnelle a été obtenue par l'application de la technique de Galerkin, comme c'est notre cas, cette formulation devient un problème mal posé pour certains termes sources car la solution fournie n'est plus celle d'un problème de minimisation. Par cette formulation, il apparaît que la matrice de rigidité du problème général peut devenir non symétrique définie positive.

Dans le cas où le terme source est une fonction ne présentant pas de discontinuité, la solution discrète converge vers la solution exacte et cette solution discrète est satisfaisante.

Pour tenter de corriger le problème, plusieurs solutions existent. Il est possible de recourir à une autre méthode de discrétisation comme par exemple la méthode de Petrov-Galerkin (cf (Legat, 2004)). Cette méthode permet d'obtenir un système discret dont la matrice est définie positive. Par cette méthode, les poids pour les résidus pondérés ne sont pas les fonctions de forme, contrairement à une formulation classique de Galerkin.

L'option que nous avons cependant préféré retenir, du fait de l'écriture du code Bil pour la formulation de Galerkin, est d'adoucir le front de carbonatation. C'est pourquoi l'équation relative au taux d'avancement des réactions chimiques pour les chapitres 3 et suivants est différente de l'équation développée au chapitre 2 et s'écrit :

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} - \frac{(\xi_{max} - \xi)}{\tau} \frac{c_{\text{CO}_2}}{s_{\text{CO}_2}} = 0 \quad (5.34)$$

En présence de CO_2 , les matières carbonatables ne réagissent pas immédiatement et la cinétique des réactions est adoucie par la constante de temps τ .

De plus, et en accord avec le principe de l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une réaction se produise, nous avons défini un seuil de CO_2 minimal, s_{CO_2} , à partir duquel les réactions chimiques peuvent se déclencher. Ce choix de méthode s'est avéré concluant

pour résoudre nos problèmes d'instabilité numérique liés à l'avancement des réactions chimiques.

Au final, les sources d'instabilités numériques et d'oscillations peuvent être nombreuses, rendant l'identification de son origine difficile dans un problème couplant plusieurs phénomènes très différents. Il est donc nécessaire d'avoir conscience des limites des méthodes de discrétisation et de résolution utilisées pour traiter des problèmes aux phénomènes en jeu complexes.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

Ces travaux de doctorat ont été consacrés à l'étude des couplages chimio-poromécaniques mis en jeu dans les géomatériaux impliqués lors du stockage géologique du dioxyde de carbone. Nous avons dans un premier temps présenté le cadre théorique de la mécanique des milieux poreux. Les réactions chimiques induites par la présence de dioxyde de carbone influençant fortement le comportement des géomatériaux, la thermodynamique des milieux poreux a été abordée dans le cadre de milieux réactifs.

En s'appuyant sur ce cadre théorique, un modèle HCM a été développé. Nous nous sommes essentiellement intéressés à l'étude du comportement de la pâte de ciment durcie d'un puits en contact avec du CO_2 . Une des caractéristiques de ce modèle est, d'une part, le fort couplage existant entre les réactions chimiques, les propriétés de transport hydrauliques et chimiques, et le comportement poro-mécanique d'un matériau poreux exposé à un fluide riche en CO_2 . La composition chimique du matériau est suivie de façon précise dans l'ensemble du domaine modélisé et à tout instant. Ainsi, les modules mécaniques sont évalués en fonction des variations de composition chimique du matériau à l'aide d'une approche simplifiée d'homogénéisation micro-mécanique.

Le modèle hydro-poromécanique a été résolu par deux méthodes numériques et implémenté dans deux codes numériques distincts. Dans un premier temps, l'implémentation s'est faite par la méthode des volumes finis dans un code maison, dans le cas d'une configuration unidimensionnelle. Cette méthode s'est avérée robuste et adaptée aux problèmes de transport réactif à front raide. Cependant, les limites du code ne nous ont pas permis de complexifier la géométrie par manque de flexibilité, et l'imposition des conditions aux limites de type *Neumann* était restreinte. Dans un souci de meilleure approximation de la solution hydro-mécanique, nous avons, dans un second temps, développé le modèle dans le cadre de la méthode des éléments finis. Cette approche s'est révélée sensible pour la gestion des phénomènes réactifs rapides. Plusieurs adaptations ont été nécessaires afin de stabiliser la solution. Néanmoins, cette implémentation nous a permis de modéliser une configuration géométrique et des conditions plus réalistes, et de comparer notre modèle avec des résultats expérimentaux de façon concluante. Enfin, nous avons développé un outil numérique pour un modèle HCM endommageable opérationnel.

La résolution monolithique de phénomènes physico-chimiques fortement couplés, pouvant présenter des fronts de discontinuité, s'est avérée, au-delà d'un point de vue conceptuel, complexe et difficile, pour des raisons numériques et mathématiques.

Perspectives

Ces travaux de doctorat pourraient être enrichis de nombreuses perspectives, tant sur le plan conceptuel du modèle que sur sa partie résolution numérique. En premier lieu, il serait intéressant d'intégrer à la fois le cas des milieux poreux non saturés dans le modèle constitutif et de rendre le modèle poromécanique plus complet avec une approche élasto-plastique (Vaunat et al., 2000). Les interactions entre les géomatériaux et les différentes phases fluides pouvant co-exister dans le réservoir par exemple pourraient ainsi être prises en compte.

La prise en compte de la pression de cristallisation serait un point intéressant à intégrer pour l'évaluation de l'altération des roches (Osselin, 2013). En effet, lors de la précipitation des cristaux de carbonates pendant la carbonatation, les pores peuvent être contraints par d'importantes forces localisées résultant de la pression exercée par le cristal sur les pores.

Le modèle HCM pourrait être complété par un couplage supplémentaire avec la température. Dans ce cas, les cinétiques chimiques considérées pourraient être plus réalistes et l'étude des évolutions du pH de la solution saturant le milieu poreux serait possible.

Enfin, d'un point de vue numérique, les méthodes de résolution utilisées dans ces travaux (méthode des volumes finis et méthode des éléments finis) présentent toutes les deux des avantages et des inconvénients. Une perspective très prometteuse consisterait à développer une méthode de résolution mixant les deux méthodes. Plusieurs travaux scientifiques sont actuellement en cours. Cependant, les développements mathématiques sont complexes (Eymard et al., 2006) et la mise au point d'un code mixte nécessite un travail approfondi tant au niveau du maillage, que de l'interpolation et de la résolution.

Bibliographie

- Bathe, K.-J. (1996). *Finite element procedures*, volume 2. Prentice hall Englewood Cliffs.
- Bemer, E. and Lombard, J. (2009). From injectivity to integrity studies of CO₂ geological storage. *Oil & Gas Science and Technology–Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 65(3):445–459.
- Booker, J. R. and Small, J. (1975). An investigation of the stability of numerical solutions of biot’s equations of consolidation. *International Journal of Solids and Structures*, 11(7):907–917.
- Brochard, L. (2011). *Poromécanique et adsorption: Application au gonflement du charbon lors du stockage géologique du carbone*. PhD thesis, Université Paris-Est.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S. J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P. C., Wehner, S. C., Raines, M. A., Guthrie, G. D., and Jr. (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the sacroc unit, west texas, usa. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1):75 – 85. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-8.
- Celia, M. A., Bachu, S., Nordbotten, J. M., Gasda, S. E., and Dahle, H. K. (2005). Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs. In Rubin, E., Keith, D., Gilboy, C., Wilson, M., Morris, T., Gale, J., and Thambimuthu, K., editors, *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, pages 663 – 671. Elsevier Science Ltd, Oxford.
- Chiarelli, A.-S. and Shao, J.-F. (2002). Modélisation /élastoplastique couplée /à l’endommagement anisotrope induit pour des argilites. *Revue Française de Génie Civil*, 6(1):115–130.
- Chiarelli, A. S., Shao, J. F., and Hoteit, N. (2003). Modeling of elastoplastic damage behavior of a claystone. *International Journal of Plasticity*, 19(1):23 – 45.
- Constantinides, G. and Ulm, F.-J. (2004). The effect of two types of c-s-h on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research*, 34(1):67 – 80.
- Cordebois, J. and Sidoroff, F. (1982). Endommagement anisotrope en élasticité et plasticité. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée, Numéro spécial*, 1:45–60.
- Corvisier, J., Brunet, F., Fabbri, A., Bernard, S., Findling, N., Rimmele, G., Barlet-Gouedard, V., Beyssac, O., and Goffe, B. (2010). Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated portland-cement cores. *European Journal of Mineralogy*, 22(1):63.

- Coussy, O. (2004). *Poromechanics*. John Wiley & Sons Inc.
- Coussy, O. (2010). *Mechanics and physics of porous solids*. Wiley.
- Damen, K., Faaij, A., and Turkenburg, W. (2006). Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage -overview of mechanisms and current knowledge. *Climatic Change*, 74(1):289–318.
- Dhatt, G. and Touzot, G. (1984). *The finite element method displayed*.
- Dormieux, L., Kondo, D., and Ulm, F.-J. (2006). *Microporomechanics*. Wiley.
- Dridi, W. (2005). *Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux : Application à l'évolution d'un stockage des déchets radioactifs*. PhD thesis, École des Ponts ParisTech.
- Duguid, A. and Scherer, G. W. (2010). Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3):546 – 560.
- Egermann, P., Bemmer, E., and Zinszner, B. (2006). An experimental investigation of the rock properties evolution associated to different levels of CO₂ injection like alteration processes. In *International Symposium of the Society of Core Analysts*, pages 12–16.
- Eymard, R., Gallouet, T., and Herbin, R. (2000). Finite volume methods. In Ciarlet, P. and Lions, J., editors, *Solution of Equation in R^n (Part 3)*, *Techniques of Scientific Computing (Part 3)*, volume 7 of *Handbook of Numerical Analysis*, pages 713 – 1018. Elsevier.
- Eymard, R., Hilhorst, D., and Vohralík, M. (2006). A combined finite volume–nonconforming/mixed-hybrid finite element scheme for degenerate parabolic problems. *Numerische Mathematik*, 105(1):73–131.
- Fabbri, A. (2006). *Physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel-dégel*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- Fabbri, A., Corvisier, J., Schubnel, A., Brunet, F., Goffé, B., Rimmele, G., and Barlet-Gouédard, V. (2009). Effect of carbonation on the hydro-mechanical properties of portland cements. *Cement and Concrete Research*, 39(12):1156 – 1163.
- Fabbri, A., Jacquemet, N., and Seyedi, D. (2012). A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO₂ geological storage conditions. *Cement and Concrete Research*, 42(1):8 – 19.
- Gasda, S., Bachu, S., and Celia, M. (2004). The potential for CO₂ leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology*, 46(6-7):707–720.
- Ghabezloo, S. (2008). *Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier*. PhD thesis, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Ghabezloo, S. (2010). Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 40(8):1197 – 1210.
- Ghabezloo, S. (2011). Effect of the variations of clinker composition on the poroelastic properties of hardened class g cement paste. *Cement and Concrete Research*, 41(8):920 – 922.

- GIEC (2013). Climate change 2013. the physical science basis. *Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*, Contribution du Groupes de travail I au cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat:2216.
- Guéry, A. A.-C., Cormery, F., Shao, J.-F., and Kondo, D. (2010). A comparative micromechanical analysis of the effective properties of a geomaterial: Effect of mineralogical compositions. *Computers and Geotechnics*, 37(5):585 – 593.
- Homand, F., Chiarelli, A.-S., and Hoxha, D. (2002). Caractéristiques physiques et mécaniques du granite de la vienne et de l'argilite de l'est. *Revue Française de Génie Civil*, 6(1):11–20.
- Houlsby, G., Amorosi, A., and Rojas, E. (2005). Elastic moduli of soils dependent on pressure: a hyperelastic formulation. *Géotechnique*, 55(5):383–392.
- Huet, B. M., Prevost, J. H., and Scherer, G. W. (2010). Quantitative reactive transport modeling of portland cement in CO₂-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3):561 – 574.
- Jacquemet, N., Pironon, J., and Saint-Marc, J. (2008). Mineralogical changes of a well cement in various H₂S-CO₂(-brine) fluids at high pressure and temperature. *Environmental Science and Technology*, 42(1):282–288. cited By (since 1996) 18.
- Kachanov, L. (1958). Time of the rupture process under creep conditions. *Isv. Akad. Nauk. SSR. Otd Tekh. Nauk*, 8:26–31.
- Lavoisier de, A. L. (1789). *Traité élémentaire de chimie*. Éditions Cuchet.
- le Pense, S. (2013). *Modélisation hydro-mécanique du couplage endommagement-plasticité dans les géomatériaux non saturés*. PhD thesis, Université Paris-Est.
- Legat, V. (2004). *Introduction aux éléments finis*. Université Catholique de Louvain - Faculté des sciences appliquées.
- Lemaitre, J. (1992). *A course on damage mechanics*. Springer-Verlag Berlin.
- Lemaitre, J. and Chaboche, J.-L. (1978). Aspect phénoménologique de la rupture par endommagement. *Journal de Mécanique Appliquée*, 2(3):317–365.
- Lemaitre, J et Chaboche, J. (2004). *Mécanique des matériaux solides*. deuxième édition, Paris : Dunod.
- Lewicki, J., Birkholzer, J., and Tsang, C.-F. (2007). Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology*, 52:457–467. 10.1007/s00254-006-0479-7.
- Lewis, R. and Schrefler, B. (1998). *The finite element method in the static and dynamic deformation and consolidation of porous media*. John Wiley and Sons Inc., Chichester, UK.
- Mainguy, M. (1999). *Modèles de diffusion non linéaires en milieux poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. PhD thesis, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

- Mainguy, M., Longuemare, P., Audibert, A., and Lécotier, E. (2007). Analyzing the risk of well plug failure after abandonment. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 62(3):311–324.
- Metz, B. (2007). *Climate Change 2007-Mitigation of climate change: Working Group III Contribution to the fourth assessment report of the IPCC*, volume 4. Cambridge University Press.
- Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., Ennis-King, J., Allinson, G., Sharma, S., and Aiken, T. (2010). Geological storage of CO₂ in saline aquifers—a review of the experience from existing storage operations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(4):659 – 667.
- Morandeau, A. (2014). *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. PhD thesis, Université Paris-Est.
- Murad, M. A., Borges, M., Obregón, J. A., and Correa, M. (2013). A new locally conservative numerical method for two-phase flow in heterogeneous poroelastic media. *Computers and Geotechnics*, 48(0):192 – 207.
- Neuville, N., Lecolier, E., Aouad, G., Rivereau, A., and Damidot, D. (2009). Effect of curing conditions on oilwell cement paste behaviour during leaching: Experimental and modelling approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 12(3-4):511–520. cited By (since 1996) 2.
- Nikoosokhan, S., Vandamme, M., and Dangla, P. (2012). A poromechanical model for coal seams injected with carbon dioxide: from an isotherm of adsorption to a swelling of the reservoir. *Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(5):777–786.
- Osselin, F. (2013). *Thermochemical-based poroelastic modelling of salt crystallization, and a new multiphase flow experiment: how to assess injectivity evolution in the context of CO₂ storage in deep aquifers*. PhD thesis, Paris Est.
- Parrott, L. and Killoh, D. (1989). Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete. *Cement and concrete research*, 19(4):649–656.
- Pereira, J. (2005). *'Etude des couplages hydrom'ecaniques et effets de non-saturation dans les g'eomat'eriaux, application aux ouvrages souterrains*. PhD thesis, Th'ese de doctorat, Institut National des Sciences Appliqu'ees de Lyon - 'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Vaulx-En-Velin.
- Pichler, B. and Hellmich, C. (2011). Upscaling quasi-brittle strength of cement paste and mortar: A multi-scale engineering mechanics model. *Cement and Concrete Research*, 41(5):467–476.
- Pijaudier-Cabot, G. and Pereira, J.-M. (2013). *Geomechanics in CO₂ Storage Facilities*. John Wiley & Sons.
- Recan, M. (1986). Appllication de la méthode des éléments finis à la simulation des transferts dans les eaux souterraines. Technical report, BRGM.
- Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H., Schneider, H., et al. (2005). Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. implications for geological CO₂ sequestration. *Comptes Rendus Géosciences*, 337:1331–1339.

- Rohmer, J. and Seyedi, D. (2010). Coupled large scale hydromechanical modelling for caprock failure risk assessment of CO_2 storage in deep saline aquifers. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, 65(3):503–517.
- Royis, P. (2005). *Mécanique des milieux continus : cours, exercices et problèmes*. Presses universitaires de Lyon.
- Rutqvist, J. (2012). The geomechanics of CO_2 storage in deep sedimentary formations. *Geotechnical and Geological Engineering*, pages 1–27.
- Scherer, G. W., Celia, M. A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S., Radonjic, M., and Vichit-Vadakan, W. (2005). Leakage of CO_2 through abandoned wells: Role of corrosion of cement. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, 2:827–848.
- Seyedi, D., Ducellier, A., Foerster, E., Guy, N., Hild, F., and Rohmer, J. (2009). Coupled hydromechanical modeling to study the integrity and safety of geological storage of CO_2 . *Energy Procedia*, 1(1):2541 – 2548. Greenhouse Gas Control Technologies 9 Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- Shen, J. (2013). *Modélisation de la pénétration du CO_2 dans les matériaux cimentaires dans le contexte du stockage du CO_2* . PhD thesis, Université Paris-Est.
- Speziale, S., Jiang, F., Mao, Z., Monteiro, P. J., Wenk, H.-R., Duffy, T. S., and Schilling, F. R. (2008). Single-crystal elastic constants of natural ettringite. *Cement and Concrete Research*, 38(7):885 – 889.
- Terzaghi, K. (1943). *Theoretical Soil Mechanics*. John Wiley & Sons, New York.
- Thiery, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Thiery, M., Villain, G., Goyer, S., Platret, G., Clement, J., and Dangla, P. (2007). Exemple d’application d’un modèle de carbonatation in situ. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 270(271):29–50.
- Ulm, F., Constantinides, G., and Heukamp, F. (2004). Is concrete a poromechanics materials? - a multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and Structures*, 37:43–58. 10.1007/BF02481626.
- Vallin, V., Pereira, J., Fabbri, A., and Wong, H. (2013). Numerical modelling of the hydro-chemo-mechanical behaviour of geomaterials in the context of CO_2 injection. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 37(17):3052–3069.
- Vaunat, J., Romero, E., and Jommi, C. (2000). An elastoplastic hydromechanical model for unsaturated soils. *Experimental evidence and theoretical approaches in unsaturated soils*, pages 121–138.
- Vermeer, P. and Verruijt, A. (1981). An accuracy condition for consolidation by finite elements. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 5(1):1–14.

- Vermorel, R. and Pijaudier-Cabot, G. (2013). Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic nanoporous materials. *C. Hellmich, B. Pichler, and D. Adam*, pages 658–667.
- Vilarrasa, V., Bolster, D., Olivella, S., and Carrera, J. (2010). Coupled hydromechanical modeling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(6):910 – 919. {CO₂} Storage at the {EGU} General Assembly 2009.
- Villain, G. and Platret, G. (2006). Two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete. *ACI materials journal*, 103(4).
- Wan, J. (2002). *Stabilized finite element methods for coupled geomechanics and multiphase flow*. PhD thesis, Stanford University.
- Wang, H. (2000). *Theory of linear poroelasticity with applications to geomechanics and hydrogeology*. Princeton University Press.
- Wertz, F., Gherardi, F., Blanc, P., Bader, A.-G., and Fabbri, A. (2013). Cement CO₂ - alteration propagation at the well-caprock-reservoir interface and influence of diffusion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12(0):9 – 17.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., and Pruess, K. (2006). TOUGHREACT - a simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences*, 32(2):145 – 165.
- Zemke, K., Liebscher, A., and Wandrey, M. (2010). Petrophysical analysis to investigate the effects of carbon dioxide storage in a subsurface saline aquifer at ketzin, germany (co2sink). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(6):990 – 999. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009.
- Zienkiewicz, O., Taylor, R., and Zhu, J. (2005). *The finite element method: its basis and fundamentals*. Butterworth-Heinemann, Oxford.